

DE L'EXTRACTION D'UNE PLANTE A LA LECTURE DE SA FICHE TECHNIQUE

Gontran GAILLOT – BECARRE Natural (www.becarre-natural.com)

L'extraction correspond à la séparation d'un solide – la plante - dans un liquide – le solvant - dans le but bio-technico-commercial de répondre à un besoin. Un extrait permet aux industriels d'utiliser un produit plus riche ou standardisé en actifs ou en marqueurs, aux propriétés différentes qu'elles soient biologiques, physiques ou chimiques, tout en s'affranchissant de certains soucis : stabilité par rapport à la plante fraîche, étalement de l'impact des saisonnalités, risque de pertes des actifs (hydrolyse, oxydation, métabolisation par la plante, ...), facilité de la forme galénique. Afin d'éviter toute polémique, nous utiliserons le terme actif ou marqueur puisque certains composés mentionnés dans un document peuvent en fait n'être que des marqueurs aux faibles propriétés biologiques, quand d'autres composés actifs peuvent ne pas être mentionnés dans la description de l'extrait.

LA PLANTE

MATIERE PREMIERE

Il est primordial de comprendre qu'un extrait démarre dès la matière première :

- L'identification permet-elle de garantir l'extraction à partir de la bonne plante ?
- Son origine correspond-elle aux études qui peuvent exister ?
- Sa collecte ou sa culture : zone et type de récolte, impact sur la nature, part des besoins de l'extracteur ou du client par rapport à la ressource disponible, risques géographiques et/ou géopolitiques (pays en guerre, tensions aux frontières, climat en période de récolte, rupture de la chaîne d'approvisionnement).
- L'analyse de la variabilité du profil en actifs des plantes selon les zones, les saisons ou les pratiques de culture (par exemple : les pépins de Champagne apportent plus d'OPC monomériques, quand le même cépage de Bourgogne apportent plus de dimères).
Etc...

L'extracteur cherchera aussi à minimiser l'impact de la collecte sur la nature, à planter, à travailler à des programmes sociaux ou gouvernementaux (Good Agriculture Practices, licences gouvernementales, etc...). Certains extracteurs ont ainsi mis en place des filières depuis la fourniture des semences jusqu'à la rémunération annexe de programmes sociaux.

PREPARATION DE LA MATIERE PREMIERE

La première étape physique à proprement parler de l'extraction concerne la préparation de la plante. La coupe (taille des particules et profil granulométrique), le profil physique, la teneur en eau sont autant de paramètres qui vont jouer sur le rendement de l'extraction. De même, les plantes fraîches apporteront un profil de composés – notamment volatiles – différent de la plante séchée quand le séchage peut permettre d'éviter les hydrolyses ou les dégradations enzymatiques naturelles. Le mode de séchage peut dans certains cas être à l'origine de nouvelles molécules voulues ou non, voire de contamination (par exemple les risques PAH issus de la combustion).

L'extraction peut également être effectuée à partir de plantes congelées (le cas de certains fruits), toastées (essentiellement pour le profil aromatique), ayant subi une pré-réaction enzymatique en vue de la liquéfier, décortiquées, etc....

Enfin, toutes les plantes ne présentent pas la même aptitude à être extraites, ne serait-ce que la quantité de plante qu'il est possible de charger dans un réacteur par rapport à la quantité de solvant à apporter (par exemple, certaines plantes gonflent et il devient impossible de remplir à plus de 10% les réacteurs, soit 100KG de plantes par réacteur de 1000L).

L'EXTRACTION

LES SOLVANTS ET LA LATITUDE DE CHOIX

Le choix du solvant est un paramètre clé de l'extraction. Il se fera en fonction :

- De la sélectivité recherchée pendant l'extraction (par exemple : solvants polaires pour extraire les molécules chargées hydrophiles, solvants apolaires pour les molécules lipophiles – sans pour autant que ceci ne soit une règle figée).
- Du coût ramené à l'extraction (à l'utilisation mais aussi à l'achat : dans de nombreux pays, par exemple, l'éthanol est beaucoup plus cher que le méthanol).
- De la régularité afin de garantir une qualité constante à partir de plantes présentant elles-mêmes des variations.
- Des risques de contaminations (l'éthanol 50 – soit 50% de volume dans l'eau – limitera plus la charge bactériologique que de l'éthanol 20% ou l'eau).
- De la demande du marché 'avals' notamment pour des raisons réglementaires ou de sécurité.
- De la demande du marché 'amonts' : difficultés ou surcoûts (taxes) d'avoir tel ou tel solvant dans certains pays.

Les solvants les plus courants en extraction végétale sont l'eau, l'éthanol, l'acetate d'ethyl, le CO2 mais aussi le méthanol, l'acétone, l'Hexane, l'IPA.

LA DESCRIPTION DU SOLVANT

Le solvant va servir à extraire des composés de la plante et à les maintenir dans la solution : chaque solvant peut être décrit par ses forces « d'extraction » qui vont agir sur la rupture des cohésions moléculaires (forces de Debye, London, Keesom, Van der Waals, etc...), notamment son moment dipolaire (qui caractérise la séparation des charges positives et négatives par attraction électrostatique et répulsion).

Un solvant apolaire ou de faible moment polaire tel que le CO₂ ou l'hexane présentera plutôt des affinités avec les molécules lipophiles (tel que les acides gras) quand les solvants polaires protiques ou aprotiques (donc peu ionisant, tel l'acétone) permettront l'extraction de molécules chargées (par ordre croissant de moment : Ethanol, Méthanol, Acide Acétique, Acétate d'Ethyl, Eau, Acétone, ...). L'extraction peut associer plusieurs solvants selon leurs miscibilités afin d'optimiser la sélectivité ou le rendement.

D'une règle générale, il est faux de croire que n'importe quel solvant peut être utilisé avec la même finalité, chacun présentant ses propres affinités.

L'analyse des solvants résiduels donne en général une bonne indication de ce qui a été utilisé car même un lavage de l'extrait par un autre solvant en vue de le décharger du solvant initial laisse des traces résiduelles.

LA METHODE D'EXTRACTION SOLIDE / LIQUIDE

L'extraction la plus courante est l'extraction dite solide / liquide : le solide (la plante plus ou moins préparée) est mis en présence du liquide (le solvant) en vue de sa solubilisation. Plusieurs terminologies existent:

- **Macération** : contact avec la totalité du solvant à température ambiante
- **Digestion** : solvant entre la température ambiante et son point d'ébullition
- **Décoction** (reflux): solvant à son point d'ébullition
- **Infusion** (teas) : Le solvant à son point d'ébullition est versé sur le solide puis refroidit
- **Percolation ou Lixiviation**: le solvant traverse le solide et peut être re-utilisé jusqu'à sa saturation avec ou sans agitation (la lixiviation correspond en général à une percolation lente)

Optimisation : le choix de la durée de l'extraction, de la température, du pH, des forces appliquées (pression, mélangeur) sont autant de paramètres pour optimiser l'extraction. D'autres procédés existent incluant par exemple l'extraction à contre-courant par l'utilisation de plusieurs réacteurs en série, l'utilisation de microondes ou d'ultrasons permettant d'augmenter l'agitation moléculaire et ainsi le rendement d'extraction ou d'optimiser la saturation du solvant, avec un possible surcoût qui doit être analysé.

L'EXTRACTION SUPER CRITIQUE

Il existe de nombreuses autres méthodes qui ne seront pas décrites ici, dont l'extraction super critique, notamment au CO₂. Ce mode d'extraction consiste à se positionner à l'état super critique (température de 31°C et pression de 73 bars) où le solvant peut passer rapidement entre ses états gazeux et liquide. Lorsque le solvant liquide est chargé des composés à extraire, il est pompé puis détendu vers son état gazeux laissant l'extrait - surtout des molécules apolaires - par décantation. Inerte chimiquement et de retour à l'état gazeux, il ne reste aucun solvant résiduel dans l'extrait.

CONCENTRATION / SEPARATION / PURIFICATION

L'extrait obtenu peut ensuite être concentré par évaporation du solvant, ou par de nouvelles étapes d'extraction ou de purification. Il s'agit en général du solvant chargé mais la valorisation peut aussi correspondre à la partie insolubilisée (l'épuisé restant dans le réacteur).

Cette concentration se fait via la solubilité des composés, leur taille (comme un micro tamis pouvant être au niveau moléculaire), leur masse, leur charge ionique ou électrostatique, leur comportement volatile en fonction de la température, etc... dont voici une liste non exhaustive :

- **La filtration** est utilisée pour enlever le(s) solvant(s) en complément de colonnes de rectification (souvent des filtres multiples sous pression) et/ou modifier la solubilité.
- **Les membranes** jouent sur le couple absorption / diffusion, voire jusqu'au niveau moléculaires (nano filtration).
- **La séparation liquide / liquide** est une forme de purification qui consiste à croiser le solvant chargé issu de l'extraction avec un solvant non chargé présentant des affinités particulière avec certain actifs ou marqueurs en jouant sur la miscibilité, la saturation, la charge. Elle peut aussi être utilisée pour nettoyer un extrait de son solvant initial.
- **La cristallisation** apporte une plus grande sélectivité puisqu'elle consiste à former des cristaux de certaines molécules spécifiques (procédé précis et long) souvent par nucléation. La cristallisation peut inclure une re-solventisation, en jouant sur la miscibilité.
- **La chromatographie** est très utilisée pour purifier les molécules polaires. La solution chargée s'écoule sur un support qui va retenir les molécules en fonction de leurs affinités chimiques et du temps d'écoulement. La chromatographie en colonne sur résines est la plus habituelle.
- **L'HPLC** reprend le principe de la chromatographie avec encore une plus grande sélectivité via des paramètres de pression, d'injection, de charge, ... mais également plus coûteuse.

LE SECHAGE

L'extrait ou le concentré peut être proposé sous forme liquide (extrait hydroalcoolique, glyciné, etc...) ou en poudre pour une plus grande stabilité et sa facilité d'utilisation dans les produits secs. Le séchage nécessite la présence de matière sèche issue de l'extraction ou de l'épuisé, ou d'un support externe apporté (souvent la maltodextrine). Nous pouvons citer parmi de nombreux systèmes :

- **L'atomisation**, séchage par brumisation du solvant chargé au travers d'un souffle d'air chaud,
- **L'évaporation**, par exemple sur bande (sècheur continu) ou sur plateaux, sous vide ou non (le vide permet d'accélérer l'évaporation tout en diminuant la température de séchage),
- **La lyophilisation**, qui joue sur la capacité de l'eau de se sublimer lorsqu'elle passe rapidement à l'état gazeux via le changement de température.

L'EXTRAIT DE PLANTE

L'extrait obtenu est ainsi proposé aux industriels, nantis des documents en permettant sa description et la garantie de qualité. En vue de l'arrêté plante et de son Annexe II, le « groupe de travail plantes » du Synadiet a d'ailleurs travaillé à un modèle de description.

Les éléments relatifs à l'extrait de plante sont usuellement mentionnés dans la fiche technique, la fiche de spécification, la fiche de sécurité, le certificat de composition, le certificat d'origine, ou encore le procédé de production, mais d'une façon plus ou moins précise. D'autres informations peuvent être fournies sous formes de certificats ou d'attestations, parfois sur demande ou après un accord mutuel de confidentialité.

LA DESCRIPTION DE L'EXTRAIT ET SA DOCUMENTATION

La bonne description permet de garantir la qualité et la conformité de l'extrait, à la charge de l'extracteur d'informer correctement l'utilisateur. Il n'existe pas de listes exhaustives, mais il est commun de citer :

- **Le nom spécifique** et code du produit garantissant son unicité, nom de marque.
- **La description de la plante** avec son nom (vernaculaire, latin, scientifique), les parties utilisées, ses spécificités de collecte ou de récolte (zone, période, GPA, accords spécifiques, licences, protection des espèces CE338/97,...).
- **Le(s) solvant(s) utilisé(s)**, avec leur pureté (dénaturé ou non) et leur concentration, l'origine des solvants.
- **Le type d'extraction** et/ou de **purification**.
- **Les ratios** d'extraction (voir encadré).
- **La composition de l'extrait** comprenant les additifs et leur pureté, le(s) support(s), les risques d'impuretés, l'humidité, les cendres, ...
- **Les conformités réglementaires** (solvants résiduels, microbiologie, pesticides, métaux lourds, contaminants, ...) et **leurs normes** (EP, USP, règlements européens : CE1881/2006 et ses amendement spécifiques, CE396/2005, CE32/2009, ...), ainsi que les brevets pouvant exister.
- Les **indications spécifiques d'étiquetage** (OGM, allergènes, nanotechnologies, ionisation, Casher, Halal, Agriculture Biologique ...).
- **Les marqueurs et/ou les actifs** avec une mention claire du type de méthode et de la norme utilisée, du standard de référence s'il y a lieu, et la référence de la méthode (interne, publiée, officielle).
- **Les informations physiques** de l'extrait: données de mise en œuvre, stabilité, solubilité, couleur, aspect, odeur, ... et leurs modes de contrôle.
- **Les informations de sécurité** et de **qualité** : point de contrôles HACCP, fiche de sécurité (CE 1907/2006, CLP 1272/2008), certifications.
- **Autres conditions**: stockage, manutention, emballage, etc
- **Les études** (cliniques, bibliographiques, in-vitro, de caractérisation) développées avec l'extrait ou avec la plante.

Comprendre les ratios d'extraction de la fiche de spécification

La matière première - la plante - fournit lors de son extraction une certaine quantité d'une partie soluble et d'une partie insoluble. Les ratios d'extraction sont donc intrinsèquement liés à la plante et au procédé. Le ratio est indiqué selon la norme 'x:y' ou 'x' représente la part de plante et 'y' la part d'extrait, base sèche.

- Le **NER (Native Extract Ratio)**, même s'il n'est pas couramment utilisé, fait généralement référence à l'extrait natif, soit le rapport entre la plante traitée et l'extrait, sans considérer les purifications possibles ni l'ajout de support. Il ne doit pas beaucoup varier car il correspond à la quantité de matière sèche qui peut être extraite selon le procédé. Certains pays font référence indifféremment au NER ou PER comme le même ratio.
- Le **PER (Plant Extract Ratio)** correspond au rapport entre la quantité de plante avant l'extraction et après l'ensemble du processus d'extraction, donc juste avant toute addition de matériel externe (support, additifs, drèches, ...). Un PER élevé correspond en général à un extrait purifié.
- Le **DER (Drug Extract Ratio)** correspond au rapport entre la quantité de plante avant l'extraction et le produit final proposé, donc après addition de matériel externe ou mélange.

Exemple : une plante riche en anthocyanes extraite à l'éthanol 30% apporte 1% d'anthocyanes pour un PER (ou NER ici) de 10-12:1 (donc, 10 à 12kg de plante pour 1kg d'extrait en sortie de réacteur). Séché sur 30% de support de maltodextrine, le DER est de 7-9:1 (car 70% du PER).

L'extrait à 10-12:1 peut être purifié pour atteindre le titre de 15% d'anthocyanes, conduisant à un PER de 150:1. Obtenant alors suffisamment de matière sèche, il n'est plus nécessaire d'utiliser un support, donc un DER également de 150:1.

Note : la standardisation à un titre précis, ainsi que le séchage, peut se faire par dilution avec un support, mais aussi par ajout d'un extrait moins riche ou de l'épuisé – la part résiduelle de l'extraction – permettant ainsi d'atteindre le titre et la teneur en matière sèche tout en conservant un produit 100% issu de la plante.

LES METHODES D'ANALYSE

Exception faite des molécules pures, ou des extraits définis simplement par un ratio (et dans ce cas, nous pouvons nous questionner sur la garantie de l'activité ou de la teneur en extrait ou de support), la fiche de spécification inclut une analyse des marqueurs / actifs.

Une analyse n'indique pas nécessairement une teneur réelle, mais bien « comment l'extrait a réagi à une méthode donnée ».

Par exemple, un saut contient des balles : son titre en 'balles' est de 9 balles de pétanque, mais aussi de 32 balles de ping pong, voire 110 balles si l'analyse se réfère à des billes. Et l'analyse devient encore plus complexe si le saut contient à la fois tous les types de balles – c'est le cas de l'analyse des polyphénols par HPLC, du fait parfois du nombre de polyphénols présents dans un extrait. Certains marchés ont également développé leurs propres méthodes d'analyse en fonction de leurs besoins (c'est le cas par exemple de la méthode d'analyse des anthocyanes lorsque ceux-ci sont recherchés dans un but de coloration).

Pour des raisons techniques, financières et parfois commerciales, les résultats des méthodes d'analyses peuvent s'avérer approximatifs, de même que le choix de certains des marqueurs analysés. La méthode la plus précise est sans doute l'HPLC et ses dérivés (telle l'UPLC) lorsqu'elle est possible (ie. lorsque le profil à analyser n'est pas trop complexe) et lorsque le témoin existe, sachant qu'il n'existe aucune linéarité précise entre les méthodes (voir encadré).

La compréhension des méthodes vient aussi du bon sens, par la vérification de la traditionnalité, de l'historique et de la pérennité de la méthode, ainsi que du standard de référence utilisé.

Des écarts de méthodes ?

Des valeurs sont indiquées seulement pour faciliter la compréhension, et ne signifient aucunement un ordre de résultats et encore moins l'appréciation d'un ratio entre des méthodes.

- Un même extrait riche en polyphénols peut être titré à 75% de Polyphénols par UV (Folin, réactif Denis), ou 85% de polyphénols par UV (Folin, Ciocalteu) ou encore près de 100% de Polyphénols toujours par UV (en lecture à 280 nm). Autant de résultats que de méthodes UV – et sans linéarité ni ordre fixe entre les méthodes UV - la multitude des polyphénols pouvant ne pas permettre l'analyse par HPLC hors la recherche fondamentale en laboratoire.
- Un extrait peut être titré à 10% de vitexine (UV), ou 12% de vitexine (UV, vitexin et Isovitexin as vitexin), ou 15% de vitexine (UV, total flavonoïdes as vitexin), ou encore 8% de vitexine (HPLC, Flavonoïde as vitexin), etc... (là aussi, des valeurs sont indiquées pour la compréhension).
- Un extrait apporte 2,5% d'harpagoside (HPLC), ou 8% d'harpagosides (UV), ou 12% d'harpagosides (total iridoïdes par UV). La même plante cette fois à 10% d'harpagoside par HPLC (donc 4 fois plus par HPLC que 2,5%) ne titrera plus que 20% d'harpagosides par UV (le rapport UV/HPLC n'est pas linéaire pour une même plante et un même marqueur, valeurs indicatives).
- Même l'HPLC peut varier : un extrait est dosé à 25% d'anthocyanes par HPLC en utilisant la Cyanidin 3-O-Glycoside en standard, mais peut répondre à 31% en utilisant cette fois la Cyanidine en standard : il est donc important de bien connaître le standard utilisé (ici la différence entre Cyanidin et Cyanidin 3-O-G), qu'il soit clairement indiqué dans la documentation, ainsi que les paramètres de lecture

La couleur, l'odeur ou encore la solubilité sont également des paramètres de contrôles d'une méthode d'analyse : un extrait titré à 1% de Xanthophylle (ex. la fucoxanthine) est brun-orange foncé ne peut être en aucun cas être blanc crème. La simple vérification sur internet d'une molécule permet en général d'en connaître sa couleur, son odeur et ses autres caractéristiques physico-chimiques.

LE PRIX

Un autre critère de contrôle d'un extrait de plante est l'appréciation de son prix, ne serait-ce que sur la base du ratio plante:extrait et du prix de la plante utilisée, agrémenté d'une estimation des coûts annexes : coûts de production, charges adaptées à la taille de l'entreprise, investissements et études, etc...

Il s'agit naturellement de savoir pondérer cette appréciation. Par exemple, si la purification est plus coûteuse qu'une simple Extraction / Séchage, elle peut aussi permettre en contrepartie un meilleur recouvrement des marqueurs / actifs (part des actifs initiaux présents dans la plante que l'extracteur saura extraire). Ou encore, l'extraction d'une plante peut s'avérer particulièrement complexe (gonflement de la plante dans les réacteurs d'où un faible chargement par lot de production, sensibilité spécifique aux solvants, extraction multiple, production à façon...), entraînant un coût important de process.

Il n'en reste pas moins qu'un extrait au ratio DER de 10:1, travaillé à partir d'une plante à 3 EUR et avec une teneur en marqueurs endogènes de 7 à 10 fois les marqueurs initiaux devrait être proposé à au moins 30 EUR (prix de la matière entrante) plus les coûts de production et charges, même si cette appréciation ne peut devenir une règle.

LE PROCESS FLOW CHART

Le flow chart de production débute depuis la plante (et non d'une matière déjà extraite) et doit indiquer d'une façon claire les différentes étapes, aussi bien apportées à la plante que les étapes connexes : l'extraction et ses paramètres, la purification, le type de séchage, les interventions physico-chimiques (Température, modification du pH, ... mais aussi les étapes de filtration, tamis, broyage, mélange...), le process des solvants résiduels, les points de contrôle,

Le niveau de détail d'un Flow Chart varie très fortement d'un extracteur à l'autre, certains allant jusqu'à indiquer les paramètres de concentrations, de température, de retraitement des différents solvants, des matériels utilisés, etc... voire des procédures qualité qui y sont associées et leurs impacts en cas de non-conformité.

Élément incontournable d'un extrait de plante, le schéma du procédé de production vous informe des étapes depuis la plante jusqu'au produit fini, et doit être conforme aux autres documents : un profil granulométrique spécifique est la conséquence d'une étape du flow chart, les solvants résiduels trouvés dans l'extrait doivent correspondre aux solvants mis en œuvre, etc...

Lecture de Flow Charts incomplets

Fruits → Ethanol Extract → Filtering → Absorption → Separation → Drying → Packing

Aucun ratio n'est ici mentionné, ni de plantes ni de solvant (l'éthanol est-il pur ou dilué ?). L'étape 'Absorption' correspond sans aucun doute à une purification sur colonne de chromatographie, sans mention du solvant permettant l'élution. L'étape 'Separation' peut correspondre à une séparation des impuretés, ... ou du solvant. Il n'est pas indiqué le mode de séchage, ni si le produit est tamisé ou broyé après séchage, homogénéisé, tamisé, ni même s'il est mélangé à un support ou à des additifs avant l'emballage.

Oleoresin → Hydro-alcoholic Extraction → Précipitation → Packing

Le procédé n'indique pas comment est obtenue l'oléorésine, ni même l'alcool utilisé (même si le terme hydro-alcoolique laisse penser à l'éthanol). Aucune mention de désolventisation, mais l'étape 'précipitation' augure d'une cristallisation. Il s'agit là d'un flow chart extrêmement simpliste.

CONCLUSION

L'extraction est utilisée depuis des millénaires et quotidiennement ne serait-ce que pour le café ou le thé du petit déjeuner. Un extrait de plante présente la complexité de la variabilité de la matière première associée à celle de procédés parfois traditionnels mais aussi hautement techniques.

La multiplicité des procédés et des paramètres permet de répondre à des besoins variés et réels, quand la lecture des documents techniques et commerciaux permet à l'industriel utilisateur une parfaite compréhension de la qualité achetée.

De nombreux extracteurs savent aujourd'hui répondre aux exigences du marché, tant sur les critères biologiques, techniques, réglementaires que marketing, et la majorité mettent un point d'honneur à décrire leurs produits et en garantir la conformité et la traçabilité. Le projet de « l'arrêté plantes » insiste d'autant plus en ce sens, et l'harmonisation et le contrôle qui sauront en découler ne peuvent être que bénéfiques... parlant d'un point de vue de la définition de l'extraction bien sûr.

Enfin, n'oublions pas le bon sens et la confiance - deux excellents critères en complément des compétences techniques.

BECARRE Natural représente, distribue et développe des actifs naturels de plantes, titrés et étudiés, pour les secteurs des compléments alimentaires, de la cosmétique et de la pharmacie, via des fabricants sélectionnés pour leur sérieux, leurs recherches et leurs compétences (liste des produits et des études sur www.becarre-natural.com).