

MONOGRAPHIE

L'HUILE MINERALE

Hoang-Cindy LE

Présentée le 01/12/2015

Composition du Jury

LIONEL RIPOLL

Professeur invité

Rapporteur

ANDRE PICHETTE

Professeur

Examinateur

JEAN LEGAULT

Professeur

Examinateur

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1

1. DEFINITION ET STRUCTURE	9
1.1 Définition.....	9
1.1.1 La vaseline	9
1.1.2 Les cires minérales.....	9
1.1.3 La paraffine ou l'huile minérale	10
1.2 Structure.....	10
2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DES HUILES MINERALES	11
3. UTILISATION DE L'HUILE MINERALE	12
3.1 Application générale de l'huile minérale	12
3.1.1 Eclairage	12
3.1.2 Industrie du bois.....	12
3.1.3 Industrie automobile	12
3.1.4 Industrie alimentaire	12
3.1.5 Industrie agricole	13
3.1.6 Industrie pharmaceutique	13
3.2 Utilisation de l'huile minérale en cosmétique	13

CHAPITRE 2

1. PROCEDES DE FABRICATION	14
2. METHODES DE CARACTERISATION.....	15
2.1 Indice de peroxydation de l'huile minérale	15
2.2 Dosage des hydrocarbures par méthode en ligne d'HPCL-GC	16
2.3 Détermination de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	17

CHAPITRE 3

1. LES EFFETS SUR L'HOMME	18
1.1 Action physiques	18
1.1.1 Effet occlusif	18
1.2 Effets biologiques	20
1.2.1 Hydratation de la peau	20
1.2.2 Comédogénicité.....	21

1.2.3	Carcinogénicité - Toxicité.....	23
1.2.4	Photo-carcinogénicité et UVB irradiation	23
1.3	Propriétés physiques et biologiques.....	23
2	IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT	24
2.1	La Biodégradation.....	24
2.2	L'écotoxicité	26
CHAPITRE 4		
1.	Les huiles végétales.....	27

TABLE DES FIGURES

Figure 1 Pastille d'ozokérite blanche	9
Figure 2 Hydrocarbure linéaire saturé[8]	10
Figure 3 Produits obtenus du pétrole en fonction de la température de distillation [13]	14
Figure 4 Séquence d'élution des MOSH et des MOAH	16
Figure 5 Evaporation de la vapeur d'eau en fonction du nombre de carbones des émollients testés	19
Figure 6 Augmentation de l'épaisseur de la couche cornée via la mesure d'eau absorbée [25]	20
Figure 7 Comédogénicité du D&C red #36 dans le propylène glycol à gauche, l'huile minérale à droite[27]	22
Figure 8 Biodégradation des huiles de base de lubrifiants et d'hydrocarbures purs	25
Figure 9 La mortalité chronique des pétoncles (décès totaux / densité initiale) de contrôle et de populations de pétoncles exposés durant les premier et deuxième mois d'exposition à des boutures de minéraux concentrés	26

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Dénomination de l'huile minérale en français et en anglais	10
Tableau 2 Propriétés physico-chimiques de l' huiles minérale [7][9]	11
Tableau 3 Posologie de l'huile minérale dans la constipation occasionnelle :[12]	13
Tableau 4 Liste non exhaustive d'application de l'huile minérale en cosmétique	13
Tableau 5 Taux d'évaporation de vapeur d'eau des différents émollients.[24]	18
Tableau 6 Moyenne des PIE obtenues avant et 30 min après application des huiles testées	20
Tableau 7 La comédogénicité est fonction de la taille des follicules	21
Tableau 8 Comédogénicité de l'huile minérale	21
Tableau 9 Influence de l'huile minérale et du propylène glycol sur la comédogénicité de D&C red 36	22
Tableau 10 Effets de l'huile minérale sur la peau [14]	23
Tableau 12 Comparaison des propriétés physico-chimiques des huiles minérales et des huiles végétales	27
Tableau 13 Comparaison des effets biologiques des huiles minérales et des huiles végétales	27

LISTE DES ABRÉVIATIONS

FID : Flame Ionization Detector

GC : Gaz Chromatography

HPCL: High Performance Chromatography Liquid

ISO: International Standard Organization

MOAH: Mineral Oil Aromatic Hydrocarbon

MOSH: Mineral Oil Saturated Hydrocarbon

PAH : Hydrocarbure aromatique polycyclique

PIE : Perte insensible en eau

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Économiques

UV: Ultra-violet

INTRODUCTION

Les huiles minérales font partie de notre vie quotidienne. Découverte au 19^{ème} siècle par raffinement du pétrole, elles sont d'abord utilisées dans les lampes à huile et les bougies pour éclairer. Aujourd'hui, nous retrouvons leurs applications dans une multitude de domaines. Industrie automobile, alimentaire ou cosmétique, aucun ne pourrait se passer de l'huile minérale. Pourtant, depuis quelques années leur utilisation dans les produits cosmétiques est particulièrement décriée. Certains forums et blogs de consommateurs veulent bannir les huiles minérales des produits cosmétiques. Ils affirment que «les huiles minérales bloquent la sécrétion de sueur et empêchent la peau de respirer et de se lubrifier. Procurant une sensation de douceur au départ, une application prolongée rend la peau sèche et sans vie. Pour ne rien arranger, elles obstruent les pores et sont donc comédogènes. Pire, elles dérivent du pétrole et peuvent être contaminées par de l'hydrocarbure aromatique polycyclique (PAH), une substance cancérogène. Elles sont de ce fait cancérogènes. Les plus soucieux de l'environnement diront que l'huile minérale est polluante, son bilan écologique est désastreux.» L'huile minérale est-elle plus néfaste lorsqu'elle est destinée à l'industrie cosmétique ? Psychose ou faits avérés ? C'est ce que nous tenterons de démêler tout au long de cette monographie. En nous appuyant sur des preuves scientifiques nous verrons quels sont les réels bénéfices de l'huile minérale [1][2][3]

CHAPITRE 1

Définition, propriétés et applications

1. DEFINITION ET STRUCTURE

1.1 Définition

Les huiles minérales sont un ensemble d'huiles dérivées du pétrole.

- La paraffine
- La vaseline
- Les cires minérales

Dans cette partie, nous ferons une courte présentation des différentes huiles minérales. Puis nous nous intéresserons plus particulièrement à la paraffine, connue sous le nom d'huile minérale.

1.1.1 La vaseline

La vaseline est un mélange purifié d'hydrocarbure semi-solide obtenu à partir du pétrole. Selon la Pharmacopée Européenne, il existe la vaseline blanche et la vaseline jaune. La vaseline blanche est presque ou entièrement décolorée et ne convient pas à un usage oral. [4][5]

1.1.2 Les cires minérales

L'ozokérite et la cérésine sont des cires fossiles pétrolifères dures et amorphes. Elles peuvent être de couleur brune ou blanche selon leur pureté.[6]



Figure 1 Pastille d'ozokérite blanche

1.1.3 La paraffine ou l'huile minérale

Selon la 6eme édition de la pharmacopée, c'est un mélange purifié d'hydrocarbures saturés liquides obtenus à partir du pétrole. [7]

En français ou en anglais, l'huile minérale possède de nombreuses appellations.

Français	Anglais
Huiles minérale	Mineral oil
Paraffine	Paraffin oil
Brouillard d'huile minérale	Cable oil
Huile de paraffine	Cutting oil
Huile paraffinique	Heat treating oil
	Liquid paraffin
	Liquid petrolatum
	Liquid petroleum
	Lubrificating oil
	Petrolatum liquid
	White mineral oil
	White oil

Tableau 1 Dénomination de l'huile minérale en français et en anglais

La raison est probablement historique. En effet l'huile minérale a été créée bien avant que la nomenclature commune soit effective. Pour éviter toute confusion, nous parlerons d'huile minérale ou de paraffine pour ce mélange d'hydrocarbures.

1.2 Structure

L'huile minérale est un mélange d'alcanes, composée d'hydrocarbures linéaires et dont la formule brute est C_nH_{2n+2} , avec n entre 15 et 50

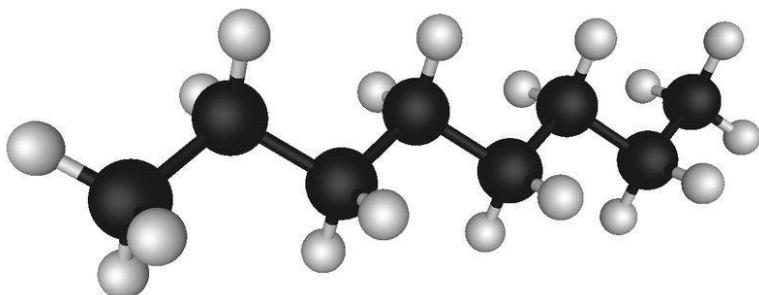


Figure 2 Hydrocarbure linéaire saturé[8]

2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DES HUILES MINERALES

Les propriétés physico-chimiques de l'huile minérale décrites dans la 6^{ème} édition de la Pharmacopée Européenne sont reprises dans le tableau suivant:

Propriété physico-chimique		Huile minérale
Aspect		Liquide huileux
Couleur		Incolore, transparent
Fluorescence		Pas de fluorescence à la lumière du jour
Odeur		Sans odeur
Gout		Insipide
Solubilité dans	Eau	Pratiquement insoluble
	Ethanol 96%	Peu soluble
	Hydrocarbures	Miscible
Densité		0.827–0.890
Viscosité (mPas.s)		110 à 230
Flashpoint (C°)		229
Surface tension (dynes cm⁻¹)		<35

Tableau 2 Propriétés physico-chimiques de l' huile minérale [7][9]

3. UTILISATION DE L'HUILE MINERALE

Depuis sa découverte au 19ème siècle, l'utilisation de l'huile minérale ne cesse de croître dans des domaines bien différents allant de l'industrie automobile à l'alimentaire.

3.1 Application générale de l'huile minérale

3.1.1 Eclairage

Au 18^{ème} siècle; l'huile minérale était utilisée dans les lampes à huiles pour éclairer, avant d'être petit à petit remplacée par l'électricité

3.1.2 Industrie du bois

L'huile minérale peut servir à l'entretien des parquets en bois, elle permet de lustrer et de le protéger des agressions extérieures (lumières, tâches). L'huile minérale peut également assurer la salubrité et prolonger la durée de vie d'une planche à découper en bois.

3.1.3 Industrie automobile

Dans ce secteur l'huile minérale, souvent enrichie d'additifs, est utilisée dans les moteurs à explosion pour plusieurs vertus :

- Lubrification des pièces mécaniques (boîte de vitesses, cardans...)
- Equilibre thermique en refroidissant les parties essentielles du moteur (arbre à cames, bielles...)
- Etanchéité en protégeant les pièces des agressions (poussières, acidité, l'eau).[10]

3.1.4 Industrie alimentaire

L'huile minérale peut être utilisée dans la transformation des produits alimentaire.

De façon plus particulière est servent :

- de protection contre la rouille et la corrosion pour les couteaux et les tables de coupe utilisée pour préparer les aliments
- d'agents de démoulage pour les moules et les plaques de four
- de plastifiants
- d'enduits résistant à l'humidité pour les matériaux de conditionnement des aliments
- de dépoussiérants
- d'agent nettoyant pour l'acier inoxydable

Elle sert aussi de conservateur alimentaire dans les confitures. Elle est également utiliser pour les confiseries pour son effet brillant et antiadhésif.[11]

3.1.5 Industrie agricole

Dans l'industrie agricole, l'huile minérale est utilisée comme pesticide non classique. Elle est homologuée depuis 2011 par l'Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire (ARLA) de Santé Canada. L'huile joue le rôle de barrière physique contre les agents pathogènes et permet la suppression des insectes nuisibles dans diverses cultures.

Ce qui diminue la tache foliaire du printemps ainsi que des moisissures nivéales rose et grise sur les parcours de golf, incluant les allées, les verts, l'herbe longue et les aires de départ.

3.1.6 Industrie pharmaceutique

La paraffine possède des propriétés lubrifiantes. Elle est ainsi utilisée dans le domaine pharmaceutique en cas de constipation occasionnelle.

Elle lubrifie le contenu du tractus intestinal, provoquant ainsi la défécation.

Il existe 2 voies d'administration :

- La voie orale : apparition des effets lente, 6 à 8h après la prise
- La voie rectale : effet rapide, 2 à 15 minutes après la prise.

	Enfant 6 à 12 ans	Adultes
Voie orale (ml)	5 à 15	15
Voie rectale (ml)	60	120

Tableau 3 Posologie de l'huile minérale dans la constipation occasionnelle :[12]

3.2 Utilisation de l'huile minérale en cosmétique

L'huile minérale est une matière première incontournable de l'industrie cosmétique. Elle peut entrer dans la composition des produits cosmétiques sans restriction. Elle ne fait pas partie des ingrédients de la liste critique des ingrédients dont la liste est interdite ou restreinte dans les cosmétiques. Dans quels produits est elle utilisée? On retrouve l'huile minérale dans de très nombreux produits cosmétiques pour leur faible cout et leur disponibilité en très grande quantité sur le marché.

Ci-dessous la liste non exhaustive des produits cosmétiques pouvant contenir de l'huile minérale:

Produits cosmétiques		
Crèmes corps, mains, pieds, visage	Maquillage	Baumes/Rouges à lèvre
Lotions	Gels	Pommades
Nettoyants	Produits capillaires	Produits Bébé

Tableau 4 Liste non exhaustive d'application de l'huile minérale en cosmétique

CHAPITRE 2

Mode d'obtention et caractérisation des huiles minérales

1. PROCÉDES DE FABRICATION

L'huile minérale est un mélange liquide d'hydrocarbures obtenu à partir de pétrole. Le pétrole brut, qui est un mélange de différents produits hydrocarbonés allant du méthane au résidu bitumineux, doit subir une série de traitements divers. C'est le raffinage du pétrole. Le raffinage désigne l'ensemble des traitements et transformations visant obtenir le maximum de produits à haute valeur commerciale. La première étape est la distillation atmosphérique. C'est un procédé qui consiste à séparer les fractions d'hydrocarbures contenues dans le pétrole, les unes des autres. Elle est basée sur la différence des températures d'ébullition de chacun des produits purs contenues dans le pétrole.

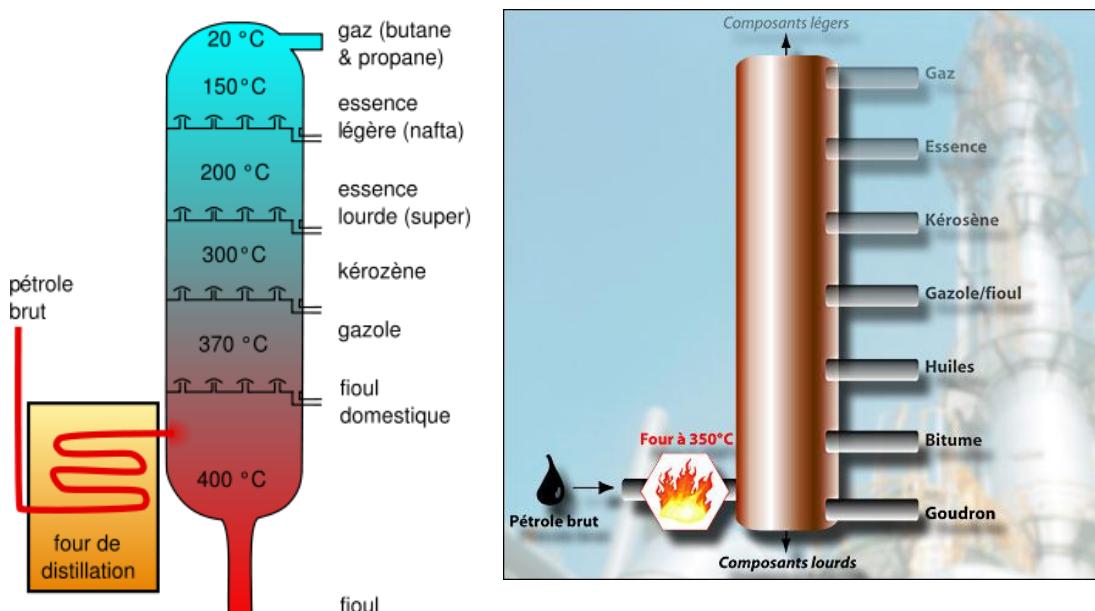


Figure 3 Produits obtenus du pétrole en fonction de la température de distillation [13]

Il est donc possible d'obtenir des gaz, de l'essence, du kérozène, du gazole, du bitume, du goudron mais aussi des huiles minérales.

L'huile minérale n'est pas un sous produit mais est spécialement préparée pour acquérir la pureté, les propriétés et la qualité exigée dans l'industrie pharmaceutique ou cosmétique. Après la séparation des différents mélanges, l'huile minérale est traitée par des solvants pour éliminer toutes traces d'hydrocarbures aromatiques polycycliques connus pour être nocifs pour la santé. Les méthodes de traitement les plus communes s'effectuent par l'acide sulfurique ou par hydrogénéation.[14] [15]

2. METHODES DE CARACTERISATION

La caractérisation de l'huile minérale est importante. Elle peut être effectuée:

- dans le contrôle de la matière première.
- sur le produit cosmétique fini afin de l'identifier ou de la séparer du produit fini.
- pour des études de toxicité, d'impact environnemental...

Cela permet de s'assurer de la qualité de l'huile minérale, du produit fini et ainsi de garantir la sécurité des consommateurs.

2.1 Indice de peroxydation de l'huile minérale

Diverses méthodes ont été élaborées afin de déterminer l'indice de peroxyde des corps gras. Le principe général de la plupart de ces méthodes est la libération d'iode par l'iodure de potassium en milieu acide. Une méthode a été normalisée il y a plus de 50 ans par des organismes de normalisation. Il est important de connaître le degré d'oxydation des huiles afin d'évaluer leur stabilité dans le temps. Cependant, composée uniquement de chaîne carbonée, l'huile minérale ne devrait pas être sensible à l'oxydation. La détermination de l'indice de peroxydation est toutefois effectuée en routine pour le contrôle de l'huile minérale.

Il est important de noter que l'indice de peroxyde est un paramètre dynamique dont la valeur dépend de l'historique de l'échantillon. La détermination de l'indice de peroxyde est un mode opératoire très empirique et l'indice obtenu dépend de la masse de l'échantillon. [16][17]

De plus, selon la norme ISO 27107:2008, l'indice de peroxydation peut également être obtenu par détermination avec point d'arrêt potentiométrique.[18]

2.2 Dosage des hydrocarbures par méthode en ligne d'HPCL-GC

L'huile minérale étant composé d'hydrocarbures linéaires saturés, il est intéressant de connaître sa teneur en «MOSH» pour mineral oil saturated hydrocarbure. Il est également de détecter d'éventuelles impuretés en MOAH (Mineral oil aromatic hydrocarbure).

La nouvelle méthode de référence est la méthode en ligne d'HPLC-GC.

La Chromatographie HPLC permet la préparation de l'échantillon en séparant les MOSH et les MOAH.

Les MOSH et les MOAH ont des temps de rétention bien différents. Comme l'indique la figure ci-dessous, les MOSH sont élués avant les MOAH. Les fractions de MOSH et MOAH sont donc séparées et purifiées au moyen de la HPLC en phase normale.

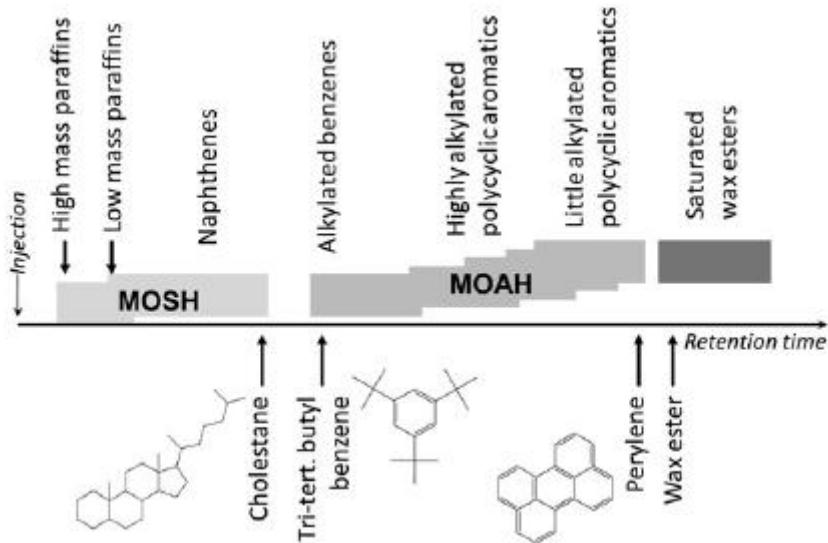


Figure 4 Séquence d'élution des MOSH et des MOAH

De plus, pour connaître la composition en hydrocarbures de la paraffine, il est possible de différencier les hydrocarbures linéaires saturés entre eux selon leur taille. Les longues chaînes ont un temps de rétention plus faible que les chaînes courtes. Plus la masse moléculaire des hydrocarbures augmente, plus l'élution est rapide.

Les MOAH élués en premier possèdent un seul cycle aromatique et protègent la structure aromatique avec son haut degré d'alkylation. Les MOAH possédant plus de cycles aromatiques et moins d'alkylation sont élués après.

Pour les méthodes de développement mais également les analyses de routine, il est possible d'utiliser des marqueurs afin de délimiter les limites de la fraction de MOSH et de MOAH. Le cholestan noté «cho» établit la fin de la fraction de des MOSH. Le début et la fin de la fraction des MOAH sont respectivement marqués par le tri ter butyl benzène (TBB) et le perylène (hydrocarbure non alkylé à 5 cycles aromatiques).

Puis cette fraction purifiée est transférée au système de chromatographie en phase gazeuse (CG). et détecteur par ionisation de flamme, ce qui permet de les quantifier spécifiquement. [19][20]

2.3 Détermination de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les impuretés potentielles de l'huile minérale sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) connus pour être cancérogènes. Il paraît donc important de pouvoir détecter et caractériser les PAH. La détermination de la teneur en PAH est possible par chromatographie de complexe donneur/accepteur et par CLHP avec détection par fluorescence. La présente méthode permet de déterminer les HAP suivants: anthracène, phénanthrène, fluoranthène, pyrène, chrysène, benz[a]anthracène, benzo[e]pyrène, benzo[a]pyrène, pérylène, benzo[ghi]pérylène, anthanthrène, dibenz[a,h]anthracène, coronène, indéno[1,2,3-cd]pyrène, benzo[a]fluoranthène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène. Cependant, cette méthode est validée pour des huiles comestibles. Elle est applicable après détermination des paramètres appropriés. [21] Un projet d'une nouvelle norme (ISO/FDIS 15753) est en cours pour la détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques.[22]

CHAPITRE 3

Effets sur l'homme et sur l'environnement

1. LES EFFETS SUR L'HOMME

1.1 Action physiques

1.1.1 Effet occlusif

L'huile minérale est connue pour sa propriété occlusive. Son mécanisme est plus physique que biologique. L'huile forme une barrière plus ou moins imperméable entre la peau et l'environnement extérieur. Cela retient l'humidité, protège la peau, l'adoucit et évite les éventuelles irritations.

Une étude a utilisé des membranes de polytétrafluoroéthylène pour mimer la peau et observer la perméabilité et donc l'effet occlusif de l'huile minérale et de certains émollients. [23]

N° composé	Composés émollients	Perméabilité (%)
	Contrôle	6.63
1	Isopropyl myristate	3.04
2	Ethyl oleate	2.84
3	Isopropyl palmitate	2.73
4	Isopropyl stearate	2.43
5	2-ethyl hexylcocoate	2.07
6	2-ethyl hexylpalmitate	1.66
7	Decyl oleate	1.54
8	2-ethyl hexyl tallowate	1.51
9	2-ethyl hexyl stearate	1.47
10	Oley oleate	1.21
11	2-octyl dodecyl myristate	0.94
12	Oley erucate	0.93
13	2-octyl dodecyl palmitate	0.85
14	2-octyl dodecyl stearate	0.78
15	Huile minérale	0.30

Tableau 5 Taux d'évaporation de vapeur d'eau des différents émollients.[24]

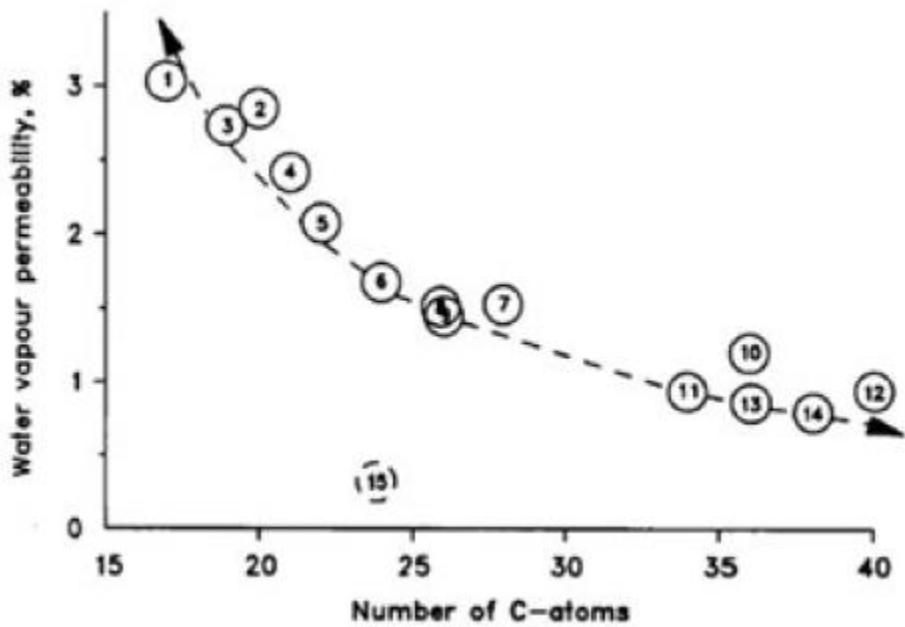


Figure 5 Evaporation de la vapeur d'eau en fonction du nombre de carbones des émollients testés

Parmi les 15 produits testés, il est montré que l'huile minérale possède le moins bon pourcentage de perméabilité. Le pourcentage d'eau qui s'évapore de la peau, après application de l'huile minéral est également la plus faible. Il est donc montré que l'huile minérale possède un effet très occlusif par rapport aux autres produits testés.[24]

1.2 Effets biologiques

1.2.1 Hydratation de la peau

De ces qualités physiques vues précédemment, découlent les effets biologiques hydratants de l'huile minérale. En effet, de nombreuses études ont été effectuées sur le rôle de l'huile minérale dans l'hydratation de la peau. Une étude a montré que l'huile minérale seule n'avait pas d'effet direct sur la couche cornée, mais joue un rôle la réduction de la perte insensible en eau (PIE).[24]

Huiles	PIE (g hm^{-2})		Variation PIE	Significativité P
	Avant application	30 min après application		
Huile de jojoba	11.82 ± 2.18	11.82 ± 2.68	=	>0.05
Huile de soja	10.78 ± 2.03	9.88 ± 2.06	\downarrow	<0.05
Huile d'avocat	11.70 ± 1.61	9.93 ± 2.22	\downarrow	<0.05
Huile minérale	11.95 ± 1.54	10.70 ± 1.78	\downarrow	<0.05
Huile d'amande	11.82 ± 1.35	10.67 ± 1.54	\downarrow	<0.05
Vaseline	10.95 ± 2.1	5.08 ± 1.78	\downarrow	<0.05

Tableau 6 Moyenne des PIE obtenues avant et 30 min après application des huiles testées

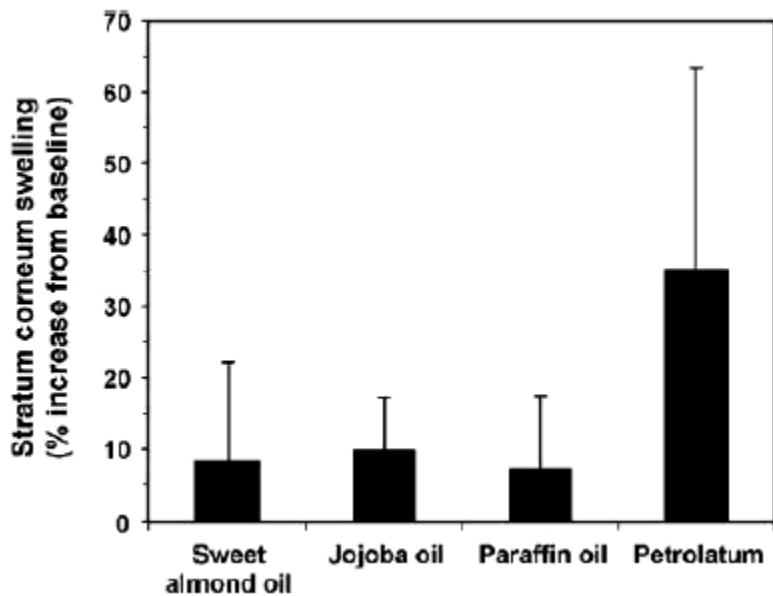


Figure 6 Augmentation de l'épaisseur de la couche cornée via la mesure d'eau absorbée [25]

En outre, ce n'est pas l'huile minérale elle-même qui joue sur l'hydratation de la peau, mais l'eau qui est piégée dans la couche cornée grâce à la propriété occlusive de l'huile.

1.2.2 Comédogénicité

Chez les consommateurs, l'huile minérale est souvent considérée comme comédogène. Etant occlusive, le lien entre cet effet et l'obstruction des pores de la peau l'apparition de comédons est fait. Nous allons nous penché sur les études qui ont été effectuées sur le sujet.

Pour démontrer ou réfuter la comédogénicité et l'obstruction des pores de la peau, de nombreux modèles animaux et humains ont été développés. En 1979, une première étude a été menée par Kligman et Kwong et n'avait révélé sur l'huile minérale, aucun effet comédogène. [26]

Dix ans plus tard, une liste de produit comédogène d'ingrédients communément utilisés sur la peau a été dressée par Fulton. Parmi les ingrédients, l'huile minérale fait partie des composés à la limite de la comédogénicité. [27] et cette étude vient contester la première étude. Les essais ont comme pour l'expérience de Kligman [26] été effectués sur des modèles animaux. Un millilitre d'échantillon à tester est appliqué sur 1 oreille des lapins 1 fois par jour, 5 jours par semaine pendant 2 semaines. L'autre oreille non traitée sert de contrôle. Puis les follicules sont évalués macroscopiquement (à l'œil nu) et microscopiquement à l'aide d'un microscope. La comédogénicité est fonction de la taille des follicules, représentée dans le tableau suivant :

Taille de follicules (μm)	Grade	Conclusion
≤ 0.009	0	Augmentation des follicules non significative
0.010 à 0.014	1	
0.015 à 0.019	2	Augmentation des follicules modérés
0.020 à 0.024	3	
0.025 à 0.029	4	Augmentation des follicules importante
≥ 0.030	5	

Tableau 7 La comédogénicité est fonction de la taille des follicules

Les grades 0 et 1 sont considérés comme non comédogènes. Les grades 2 et 3 sont à la limite de la comédogénicité. Les grades 4 et 5 sont considérés comme comédogènes. Le résultat de l'huile minérale est représenté ci-après :

Ingrédients	Grade de comédogénicité	Grade d'irritation
Huile minérale	0-2	0

Tableau 8 Comédogénicité de l'huile minérale

D'après le test de Fulton, l'huile minérale est à la limite de la comédogénicité. Les publications sont donc contradictoires.

Des tests sur la vaseline et sur l'huile minérale ont alors été effectués sur des modèles humains. Il a donc été montré que l'huile minérale n'a pas de potentiel comédogène. [28][29]

Pour essayer d'interpréter les différences entre les modèles animaux et humains. L'Académie Américaine de Dermatologie prend en considération l'extrême sensibilité à la comédogénicité des modèles animaux par rapport aux modèles humains. Elle propose donc de nouvelles lignes directrices. Elle conclut notamment que les ingrédients obtenant le grade 1 ou 2 aux tests de comédogénicité chez les animaux ne sont pas comédogènes pour l'homme. L'huile minérale n'est donc pas comédogène.[30]

L'étude de Fulton a cependant levé l'interrogation sur l'influence des véhicules sur la comédogénicité de certains ingrédients. En effet, le mélange D&C red#36 + huile minérale est classé comme comédogène, tandis que la préparation D&C red#36 + propylène glycol ne l'est pas.

Ingrédients	Grade de comédogénicité	Grade d'irritation
D&C red#36	3	0
D&C red#36 + huile minérale	3	0
D&C red#36 + propylène glycol	1	0

Tableau 9 Influence de l'huile minérale et du propylène glycol sur la comédogénicité de D&C red 36



Figure 7 Comédogénicité du D&C red #36 dans le propylène glycol à gauche, l'huile minérale à droite[27]

1.2.3 Toxicité - Carcinogénicité

De nombreuses études, notamment celle de Nash, n'ont pas pu démontrer de toxicité après une exposition topique chronique ou sub-chronique de l'huile minérale chez de nombreuses espèces animales. [15]

Un autre effet néfaste est attribué à l'huile minérale, la carcinogénicité. Elle contiendrait des composés polycycliques aromatiques connus pour être carcinogènes. Des études ont alors été effectuées pour démontrer l'innocuité des huiles minérales. L'effet carcinogène de la paraffine liquide a été testé dans lors d'une étude sur des rats F344. Il a été donné à des groupes de 50 rats femelles et males des doses de paraffine de 0% (groupe contrôle), 2.5% ou 5% pendant 104 semaines. Il a été observé une légère augmentation de l'alimentation et du poids des rats males et femelles chez les rats nourris avec 5 %. Cependant, il n'y pas de différences significatives entre les groupes contrôles et les groupes traités en fonction de la mortalité et les analyses hématologiques. De nombreuses tumeurs se sont développées dans tous les groupes incluant les groupes contrôles. Les lésions étaient histologiquement comparables aux lésions qui apparaissent spontanément chez les rats F344. Pour chacun des groupes, aucune augmentation significative de l'incidence des tumeurs n'a été trouvée. D'après cette expérience, une dose élevée, environ 2000 à 200 000 fois plus élevée que la dose journalière acceptable, n'a pas de potentiel effet carcinogène chez les rats F344. [31]

De plus, l'huile minérale utilisée en cosmétique est extrêmement raffinée. Les teneurs en PAH sont en général contrôlées en routine. L'huile minérale ne présente donc pas de risques toxique et carcinogène. [15]

1.2.4 Photo-carcinogénicité et UVB irradiation

L'huile minérale possède un indice de réfraction proche de celui de la peau. Cela permet à la lumière de mieux pénétrer la peau plutôt que d'être réfléchie. De nombreuses publications ont donc rapporté que les émollients pourraient accroître la sensibilité de la peau aux UV et de ce fait avoir des effets photo-carcinogènes. La publication la plus pertinente, sur l'effet de l'huile minérale est celle de Kligman. Les résultats sont contradictoires, d'un côté l'huile minérale augmenterait les dommages induits par les UVB. D'un autre côté, l'application chronique de l'huile minérale apporterait une protection contre les UV. De plus, l'étude est réalisée sur des souris. Bien que l'analogie des résultats sur l'homme n'est pas encore validée, les études effectuées sur animaux ne peuvent être ignorées. Des recherches supplémentaires sur ce sujet seraient pertinentes [32][14]

1.3 Propriétés physiques et biologiques

Les propriétés de l'huile minérale sont donc récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Paramètres	Huile minérale
Occlusivité	Elevée
Pénétration cutanée	Faible à très faible
Hydratation	Moyenne
Emollience	Elevée
Obstruction des pores (acné)	Non

Tableau 10 Effets de l'huile minérale sur la peau [14]

2 IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT

Certains disent que le bilan écologique de l'huile minérale est désastreux et qu'elle est très polluante. Au travers des études de biodégradabilité et d'écotoxicité nous allons évaluer l'impact de l'huile minérale sur l'environnement.

2.1 La Biodégradation

La biodégradation est la décomposition d'une matière organique, par transformation par des micro-organismes naturels (bactéries, champignons...) vivant dans les sols ou dans les milieux aquatiques en produits non dangereux.

On distingue :

La biodégradation primaire qui est la modification de la structure des molécules et qui s'évalue par la disparition de la substance.

La biodégradation ultime où les molécules sont totalement transformées en CO_2 (condition aérobie) ou en CH_4 (condition anaérobie), en constituant de la biomasse et en éléments minéraux (par exemple : minéralisation de l'azote organique en nitrate, en ammonium, etc...)

(La biomasse étant la masse des êtres vivants qui subsistent en équilibre sur une surface donnée du sol ou dans un volume donné d'eau).

Inoculum (micro organismes)



Chaque étude d'impact environnemental menée est basée sur des analyses éco-toxicologiques et biologiques.

Les premières phases de biodégradation d'huiles minérales sont souvent des biodégradations ultimes associées à une minéralisation en CO_2 donnant ainsi une fausse impression de biodégradation.

Selon une étude parue en 2000, l'huile minérale se dégraderait seulement à moins de 60% sur une période de 21 jours ; ce qui n'est pas considéré comme facilement dégradable d'après l'OCDE.[33]

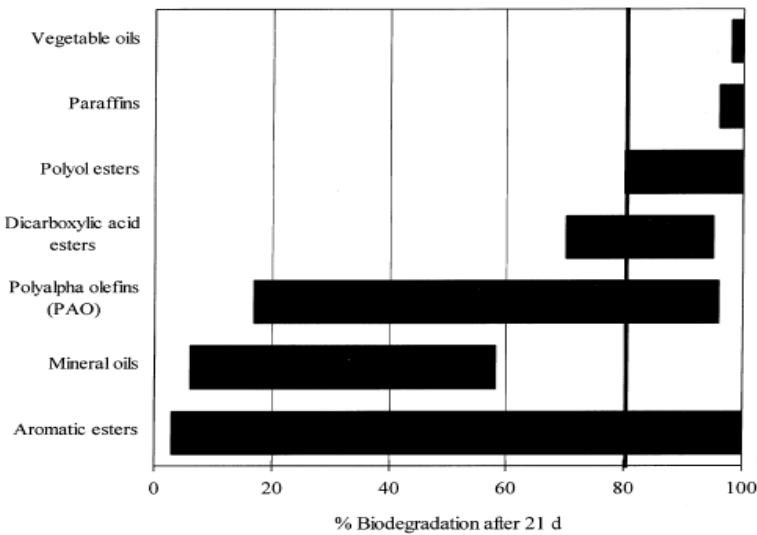


Figure 8 Biodégradation des huiles de base de lubrifiants et d'hydrocarbures purs

Dans la nature les bactéries sont capables de dégrader l'huile minérale par le biais de leurs enzymes issues de leur sécrétion.

Des études ont montré que la bactérie *Acinetobacter calcoaceticus* ainsi que le champignon *Aspergillus*, sont capables de dégrader la paraffine. Ils peuvent en augmenter la solubilité en clivant l'huile en n-hexane, et en libérant des gaz et des acides organiques.[34][35]

La biodégradation n'est pas capable de conduire au métabolisme total. Les composés sont dégradés en partie à cause de la plus ou moins grande spécificité des enzymes. Dans le cas général, une chaîne moléculaire longue (viscosité élevée) et ramifiée réduit la biodégradabilité et augmente le point de trouble (Température limite d'une huile minérale avant que la paraffine et/ou les autres corps ne se séparent). Si la dégradation n'est pas totale, il peut y avoir une accumulation de sous-produits, potentiellement toxiques. La toxicité de ces derniers peut se situer inférieure, égale ou supérieure à la toxicité du produit d'origine.

Bien que l'huile minérale ne soit donc pas facilement dégradable, son impact reste moins grave que celui des huiles végétales par exemple où ces dernières se dégradent certes mieux mais en cas de polymérisation deviennent polluantes en formant comme des boules de chewing-gum plus denses que l'eau de mer ; tombant ainsi au fond puis se mélangeant avec les sédiments pour former une croûte dure.[36]

2.2 L'écotoxicité

La toxicité est la conséquence pour un organisme vivant, de l'action plus ou moins néfaste que des substances chimiques exercent en entrant en contact avec lui.

On dit qu'une substance est toxique quand après pénétration dans l'organisme, quelque soit la voie, à une dose petite ou grande, sur du court, moyen ou long terme, elle provoque, dans l'immédiat ou après une phase de latence plus ou moins prolongée, des troubles de fonctions de l'organisme pouvant aller jusqu'à leur suppression complète et entraîner la mort. On parle alors de toxicité létale.

L'écotoxicité est le caractère toxique d'une substance par rapport à son action sur l'équilibre du milieu.

Les huiles minérales ne sont pas solubles. En entrant donc en contact elles provoquent ainsi une augmentation de la mortalité des espèces marines, une diminution de leur reproduction, une diminution de la croissance de leurs tissus, de la difficulté d'accumuler des réserves de lipides...etc

D'après l'article de l'institut d'Océanographie de Bedford en Nouvelle-Ecosse de 1991, nous avons pu remarquer que sur une courte exposition (les premières 96h), les huiles minérales ne sont pas toxiques sur les coquilles adultes. En revanche sur une période prolongée (entre 30 et 59 jours), nous constatons une augmentation de la mortalité. Cinq morts sur un groupe de 40 animaux étudiés apparaissent dans les 10 premiers jours, 8 morts/25 sur les 30 jours. [37]

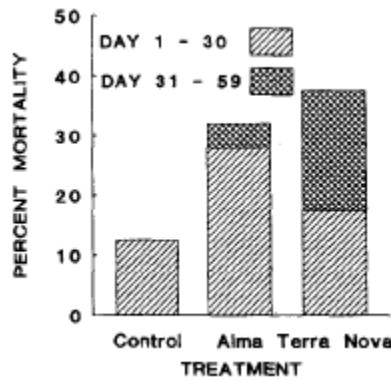


Figure 9 La mortalité chronique des pétoncles (décès totaux / densité initiale) de contrôle et de populations de pétoncles exposés durant les premier et deuxième mois d'exposition à des boutures de minéraux concentrés

Les huiles minérales ne sont pas facilement dégradables. Elles possèdent des inconvénients certains en terme d'impact environnemental et de toxicité, comme l'huile végétale ou les esters, mais elles demeurent aujourd'hui indispensables pour leur faible coût. Par conséquent des normes sont mises en place afin de ne pas impacter l'environnement et l'éco système comme le passage par la valorisation des déchets ou le recyclage.

CHAPITRE 4

Alternatives aux huiles minérales

1. Les huiles végétales

A l'origine, les huiles minérales sont les alternatives aux huiles végétales. Afin d'évaluer les bénéfices de l'une par rapport à l'autre, une étude a comparé les différences physicochimiques et biologiques entre l'huile minérale et les huiles végétales. Les résultats sont présentés dans les tableaux ci-dessous :

	Huiles végétales	Huile minérale
Origine	Plantes	Pétrole
Volume de production	Faible à moyenne	Elevé
Coût de production	Moyen à élevé	Bas
Aspect	Jaune à marron	Incolore
TraITEMENT en production	Pression, chauffage	Acide sulfurique, hygrogénéation
Stabilité chimique	Souvent sensible à l'oxydation et parfois à la lumière	Inerte
Efficacité biologique	Variable, ingrédient dépendant	Voie orale : laxatif Voie cutanée hydratation
Toxicologie	Variable, ingrédient dépendant	Non-toxique

Tableau 11 Comparaison des propriétés physico-chimiques des huiles minérales et des huiles végétales

Les huiles végétales coutent plus cher que les huiles minérales et leur volume de production est faible. La couleur des huiles végétales est très variable et peu reproductible. Elles sont souvent sensibles à l'oxydation et parfois à la lumière. La toxicologie est variable et dépendante de la composition des huiles végétales.

Paramètres	Huiles végétales	Huile minérale
Occlusivité	Moyenne (en générale)	Elevée
Emollience	Variable	Elevée
Obstruction des pores (acné)	Non	Non
Hydratation	Moyenne à élevée	Moyenne
Pénétration cutanée	Variable, un peu de pénétration en générale	Faible à très faible

Tableau 12 Comparaison des effets biologiques des huiles minérales et des huiles végétales

Selon ces résultats, les différences entre les huiles végétales et les huiles minérales sont marginales. L'efficacité de l'huile minérale réside principalement à la surface de la peau. L'émollience et l'hydratation de la peau sont apportées par leur propriétés occlusives. Les huiles végétales sont chimiquement plus variées (triglycérides, acides gras, vitamines, etc ...) Elles sont moins occlusives mais apportent des effets biologiques plus importants tels que des effets apaisant et anti démangeaison.

Ces résultats montrent que chaque huile possède leurs propres avantages et leurs propres inconvénients. Bien que toutes les deux soient issues de la nature, le processus chimique de l'huile minérale est tel qu'il ne répond pas au critère de «naturel» en cosmétique. [14]

CONCLUSION

L'huile minérale est donc un mélange complexe d'hydrocarbures linéaires saturés hautement purifiés. L'huile minérale est dépourvue d'hydrocarbures aromatiques polycycliques connus pour être carcinogènes.

L'huile minérale est un hydratant efficace, apportant émollience et une barrière protectrice. Cette barrière permet une augmentation de la teneur en eau dans la couche cornée en réduisant la PIE. Grâce à cette propriété, l'huile minérale peut être utilisée dans les produits cosmétiques pour peaux sèches. Ces produits peuvent être destinés à rester sur la peau ou bien à être rincés. Il a également été montré que l'huile minérale apporte une meilleure douceur de la peau que les triglycérides et les acides gras.

L'huile minérale possède une très faible absorption cutanée, et son efficacité se limite à la couche cornée. C'est pourquoi c'est un composé très sécuritaire dans l'utilisation cosmétique.

D'anciennes études sur les animaux définissaient l'huile minérale comme comédogène. De nouvelles études sur un modèle humain et une révision des critères de comédogénicité ont ainsi démontré le contraire.

La principale différence entre l'huile minérale et les huiles végétales est la composition chimique. Les huiles végétales possèdent une très grande variété chimique. Elles peuvent être composées de triglycérides, d'hydrocarbures, d'acides gras, de vitamines, etc. De ce fait, les huiles seront utilisées dans les produits cosmétiques pour des buts différents. Les huiles végétales sont utilisées en relativement faible quantité afin d'obtenir un effet biologique spécifique en agissant sur une cible spécifique. L'huile minérale est quant à elle utilisée en plus grande concentration pour sa protection épidermique, et son émollience. Sa stabilité chimique et son aspect économique sont également des avantages.

Nous savons que les huiles minérales ne sont pas facilement dégradables. Néanmoins elles restent un besoin dans l'industrie que ce soit automobile comme cosmétique par leur faible coût. Elles continueront donc d'être utilisées mais l'environnement n'en sera pas moins respecté car des moyens sont en place, en constante évolution, tels que le recyclage et la valorisation des déchets.

L'huile minérale n'est donc pas plus dangereuse utilisée dans les produits cosmétiques que dans d'autres domaines comme l'alimentaire. Une interdiction de l'huile minérale dans les produits cosmétiques aurait des conséquences trop lourdes et serait non justifiée pour l'industrie cosmétique. Il revient donc à l'industrie cosmétique de rétablir l'image de l'huile minérale critiquée à tort

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L'encyclopédie du développement durable, "Huile minérale," 2015. [Online]. Available: http://www.encyclo-ecolo.com/Huile_min%C3%A9rale.
- [2] Agence régionale de l'environnement de Haute Normandie, "La face cachée des cosmétiques," 2015. [Online]. Available: <http://www.arehn.asso.fr/dossiers/cosmetiques/cosmetiques.html>.
- [3] A.-M. Gabelica, "Huiles minérales en cosmétique: pas de pétrole sur ma peau," 2013. [Online]. Available: <http://www.oolution.com/bloog/blog/2013/04/25/huiles-minerales-cosmetique-petrole-peau-dangers/>.
- [4] "Vaseline blanche," *Pharmacopée Européenne*. p. 3428, 2008.
- [5] "Vaseline jaune," *Pharmacopée Européenne*. p. 3429, 2008.
- [6] L. Ripoll, "Formulation cosmétique: Matière première," 2015.
- [7] "Paraffine liquide," *Pharmacopée Européenne*. p. 2797,2798, 2008.
- [8] Wikipedia, "Hydrocarbure," 2015. [Online]. Available: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrocarbure>.
- [9] I. Ash, M. and Ash, "Specialty Chemicals Source Book, Synapse Information Resources." 2009.
- [10] Wikipedia, "Huile moteur," 2015. [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Huile_moteur.
- [11] Petro-Canada, "Huiles minérales blanches puritymc Fg wo," 2014.
- [12] Santé Canada, "Laxatif: Lubrifiant," 2015. [Online]. Available: <http://www.hc-sc.gc.ca/dhpm/mps/prodpharma/applic-demande/guide-ld/label-etiquet-pharm/laxlubri-fra.php>.
- [13] Wikipedia, "Raffinage du pétrole." .
- [14] a. V. Rawlings and K. J. Lombard, "A review on the extensive skin benefits of mineral oil," *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 34, no. 6, pp. 511–518, 2012.
- [15] J. F. Nash, S. D. Gettings, W. Diembeck, M. Chudowski, and A. L. Kraus, "A toxicological review of topical exposure to white mineral oils," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 34, no. 2, pp. 213–225, 1996.
- [16] "Corps gras d'origines animale et végétale -- Détermination de l'indice de peroxyde -- Détermination avec point d'arrêt iodométrique ISO 3960:2007," *International Standard Organisation*. 2007.
- [17] J. Otsuki, Y. Nagai, and K. Chiba, "Peroxidation of mineral oil used in droplet culture is detrimental to fertilization and embryo development," *Fertil. Steril.*, vol. 88, no. 3, pp. 741–743, 2007.
- [18] "Corps gras d'origines animale et végétale — Détermination de l'indice de peroxyde — Détermination avec point d'arrêt potentiométrique ISO 27107:2008," *International Standard Organisation*. 2008.
- [19] M. Biedermann and K. Grob, "On-line coupled high performance liquid chromatography-gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 1: Method of analysis," *J. Chromatogr. A*, vol. 1255, pp. 56–75, 2012.
- [20] "Corps gras d'origines animale et végétale -- Détermination des hydrocarbures aliphatiques en corps gras d'origines végétale ISO 17780:2015," *International Standard Organisation*. 2015.

- [21] "Corps gras d'origines animale et végétale -- Détermination de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques par chromatographie de complexe donneur-accepteur et CLHP avec détection par fluorescence ISO 22959:2009," *International Standard Organisation*. 2009.
- [22] "Corps gras d'origines animale et végétale -- Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques ISO/FDIS 15753," *International Standard Organisation*..
- [23] A. Strubmann, A., Weissen, H.J. and Wirtz, "Water vapour permeability of skin care products in relation to molecular and environmental influences," *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 15, pp. 227–233, 1993.
- [24] D. E. Rieger, M.M. and Deem, "Skin moisturizers II. The effect of cosmetic ingredients on stratum corneum," *J. Soc. Cosmet. Chem*, 1974.
- [25] A. Stamatas, G.N., de Sterke, J., Hauser, M., von Stetten, O. and van der Pol, "Lipid uptake and skin occlusion following topical application of oils on adult and infant skin," *J. Dermatol. Sci.*, no. 50, pp. 135–142, 2008.
- [26] A. M. Kligman and T. Kwong, "An improved rabbit ear model for assessing comedogenic substances," pp. 699–703, 1979.
- [27] J. Fulton, "Comedogenicity and Irritancy of Commonly Used ingredients in Skin Care products," *J Soc Cosmet Chem*, vol. 40, no. December, pp. 321–333, 1989.
- [28] J. C. DiNardo, "Is mineral oil comedogenic?," *J. Cosmet. Dermatol.*, vol. 4, no. 1, pp. 2–3, 2005.
- [29] A. M. Kligman, "Petrolatum is not comedogenic in rabbits or humans : A critical reappraisal of the rabbit ear assay and the concept of acne cosmetica," *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 47, no. 1, pp. 41–48, 1996.
- [30] "American Academy of Dermatology invitational symposium on comedogenicity," *J. Am. Acad. Dermatol.*, no. 20, pp. 272–277, 1989.
- [31] C. Toxicology and H. Sciences, "Lack of Carcinogenicity of Medium- vi ;; cosity Liquid Paraffin Given in the Diet to F344 Rats," vol. 35, pp. 1181–1190, 1997.
- [32] L. H. Kligman and Kligman, A.Me., "Petrolatum and other hydrophobic emollients reduce UVB-induced damage," *J. Dermatological Treat.*, vol. 3, no. November, 1992.
- [33] N. S. Battersby, "The biodegradability and microbial toxicity testing of lubricants--some recommendations.," *Chemosphere*, vol. 41, pp. 1011–1027, 2000.
- [34] E. V Pleshakova, A. Y. Muratova, and O. V Turkovskaya, "Degradation of Mineral Oil with a Strain of *Acinetobacter calcoaceticus*," vol. 37, no. 4, pp. 342–347, 2001.
- [35] J. Zhang, Q. Xue, H. Gao, and P. Wang, "Biodegradation of paraffin wax by crude *Aspergillus* enzyme preparations for potential use in removing paraffin deposits," *J. Basic Microbiol.*, vol. 55, no. 11, pp. 1326–1335, 2015.
- [36] G. Bucas and A. Saliot, "Sea transport of animal and vegetable oils and its environmental consequences," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 44, no. 12, pp. 1388–1396, 2002.
- [37] P. J. Cranford and D. C. Gordon, "Chronic sublethal impact of mineral oil-based drilling mud cuttings on adult sea scallops," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 22, no. 7, pp. 339–344, 1991.

Résumé

L'huile minérale, utilisée dans un grand nombre de produits cosmétiques, est largement critiquée par les forums et blogs de consommateurs. Accusée d'assécher la peau, et d'être comédogène, elle n'est pourtant, rien de tout cela. L'huile minérale est un hydratant efficace, apportant émollience et protection. Grace à ses propriétés physiques, l'huile minérale est hydratante et peut être utilisée dans les produits cosmétiques pour peaux sèches. Il a également été montré que l'huile minérale apporte une meilleure douceur de la peau que les triglycérides et les acides gras. Une révision des critères de comédogénicité et de nouveaux tests sur des modèles humains ont démontré leurs effets non comédogènes. L'huile minérale peut donc être utilisée dans les produits cosmétiques pour les peaux à tendance acnéique. Elle n'induit l'apparition de comédons. De plus, l'huile destinée à l'industrie cosmétique et très pure et raffinée. Elle est exempte de d'hydrocarbure aromatique polycyclique et ne présente pas de risque carcinogène. Son impact environnemental n'est pas sans conséquence, comme les autres huiles, mais il est maîtrisé grâce aux normes de protection de l'environnement par le recyclage ou la valorisation des déchets.

Abstract

Mineral oil, used in many cosmetic products, is largely criticized by consumers. People think that mineral oil dries the skin and promotes blackheads. Research shows that mineral oil creates a smooth protection over the skin leading to increased hydration. Thanks to its physical properties, it moisturizes and softens the skin compared to fat acids and triglycerides. A review of acne inducing properties was carried out and new tests on human models were performed showing the non acne inducing effects of the mineral oil. It can then be concluded that mineral oil can be used in cosmetic products for acne-prone skin. Mineral oil won't promote the development of blackheads. Moreover, mineral oil intended for cosmetic industry is clear, refined, HAP free and not carcinogen. The environmental impact of mineral oil is not without consequences. Nevertheless we can control it with environmental protection standards and waste recycling.