Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 53 (1962)

Heft: 5

Artikel: Recherche de l'anthranilate de méthyle dans les miels espagnols de fleur d'oranger par chromatographie sur couche mince

Autor: Deshusses, J. / Gabbai, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982571

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Malgré ces limitations, l'appareil se prête d'une façon très satisfaisante à l'analyse de protéines entièrement hydrolysées. Il permet d'effectuer en 1 à 2 jours des analyses qui jadis nécessitaient 1 à 2 semaines.

Summary

Using the *Hannig* apparatus for the determination of amino acids by means of column chromatography, a series of experiments were performed in order to ascertain the practicability of such an apparatus for routine work with protein hydrolysates.

It was possible to obtain good duplicate results with a standard solution even when the determination was performed by three different people. However, the range of concentrations in which it is possible to work, using only the 578 mμ curve, presents a slight disadvantage. In order to obtain a 100 % recovery one has to use the optimum concentration range of 1,0 to 2,0 μmol.

A further problem is the presence of peptides in proteins which have been only partially hydrolyzed. These peptides make it difficult to obtain quantitative results for the amino acids which they contaminate. Without making changes in the buffer composition, particle size of the resin or the column velocity, variations are not possible with this apparatus due to the fixed pumping rate; this is not a problem readily solved.

However, in spite of these limitations, the apparatus is very satisfactory for routine analyses of completely hydrolyzed proteins. It makes possible the determination of amino acids in one or two days', which once took one or two weeks.

Literatur

1 *Spackmann D.H., Stein W.H.* und *Moore St.*, Analytical Chemistry **30**, 1190 (1958).
2 *Hannig K.* Clinica Chimica Acta **4**, 51 (1959).

Recherche de l'anthranilate de méthyle dans les miels espagnols de fleur d'oranger par chromatographie sur couche mince

Par *J. Deshusses* et *A. Gabbai*

(Laboratoire cantonal de chimie, Genève)

En 1930, *Nelson* [1] a isolé et identifié l'anthranilate de méthyle dans certains miels américains. Il est bien connu que l'anthranilate de méthyle est l'un des constituants de l'essence de fleur d'oranger.

Pour isoler cet ester, *Nelson* distille le miel dans un courant de vapeur d'eau puis extrait l'ester contenu dans le distillat par de l'éther. Pour identifier l'anthranilate de méthyle, *Nelson* évapore l'éther, diazote le résidu et copule le dérivé diazo avec le β-naphtol.

Cette méthode n'est pas sans défaut, les pertes en anthranilate de méthyle, notamment, doivent être élevées d'où la nécessité de mettre en œuvre une quantité importante de miel pour que la réaction de l'anthranilate de méthyle devienne positive. C'est ainsi que *Lothrop* [2] qui a appliqué le principe de la méthode *Nelson*, distille 1 kg de miel.

Récemment, des miels importés d'Espagne ont été mis en vente dans notre canton sous la désignation «miel de fleur d'oranger». Nous avons donc jugé utile, pour vérifier l'exactitude de la désignation de ces miels, de mettre au point une méthode plus pratique que celle de *Nelson* et d'identifier l'anthranilate de méthyle par chromatographie.

Mode opératoire

Principe

L'anthranilate de méthyle est extrait du miel au moyen d'éther de pétrole. Après évaporation de l'éther, le résidu est soumis à une chromatographie sur couche mince. L'anthranilate de méthyle est identifié par la fluorescence de la tache examinée sous les rayons U.V., par la coloration jaune que produit l'anthranilate avec le p-diméthylaminobenzaldéhyde en milieu chlorhydrique, enfin par le Rf de la tache formée par l'anthranilate de méthyle.

Préparation des chromatoplaques

Ajouter à 28,5 g de «Kieselgel G» selon Stahl pour chromatographie sur couche mince (Merck), 1,5 g d'amidon de riz en poudre très fine. Incorporer à la masse 70 ml d'eau, chauffer en mélangeant de façon à obtenir une pâte lisse sans grumeaux, ajouter alors 20 ml d'eau et porter à l'ébullition. Laisser refroidir en agitant la masse au moyen d'un vibreur afin d'éviter la formation d'une «peau».

Etendre uniformément cette masse (épaisseur de la couche: 0,25 mm) sur des plaques de verre parfaitement dégraissées et propres (largeur 10 cm, longueur 18 cm, épaisseur 0,2 cm), au moyen de l'appareil Camag (Chemie-Erzeugnisse und Adsorptionstechnik AG à Muttenz). Laisser les plaques sécher à l'air ambiant puis les activer par chauffage à 110^0 durant 1 heure.

Eluant

Le solvant utilisé est un mélange d'hexane et d'acétate d'éthyle (9—1). Le développement du chromatogramme est arrêté lorsque le front du liquide atteint 10 cm de hauteur, soit après 1 heure environ.

Le solvant est introduit dans un bocal fermé par un couvercle rodé (hauteur 23 cm, diamètre 12 cm). Après avoir pris les précautions d'usage pour que l'atmosphère à l'intérieur du bocal soit saturée par les vapeurs de l'éluant, introduire la chromatoplaque dans le bocal.

Révélateurs

Après le temps requis pour le développement du chromatogramme, sortir la plaque du bocal et laisser le solvant s'évaporer complètement.

Examiner la plaque sous les rayons U.V.

L'anthranilate de méthyle et d'éthyle, le n-méthylanthranilate de méthyle, la β-naphtylméthylcétone donnent des taches fluorescentes.

Délimiter les taches fluorescentes d'un trait de crayon puis pulvériser sur la plaque le réactif suivant:

p-Diméthylaminobenzaldéhyde	1 g
Acide chlorhydrique-n	100 ml

L'anthranilate de méthyle et d'éthyle donnent une coloration jaune. Le n-méthylanthranilate de méthyle et la β-naphtylméthylcétone ne réagissent pas avec ce réactif.

Si l'on soupçonne la présence d'oranger cristallisé (β-naphtylméthylcétone), pulvériser sur un autre chromatogramme le réactif suivant:

2,4-Dinitrophénylhydrazine	0,015 g
Acide chlorhydrique 38 %	40 ml
Eau	20 ml

L'oranger cristallisé donne une coloration jaune orangé avec ce réactif, l'anthranilate de méthyle et le n-méthylanthranilate de méthyle ne réagissent pas.

Rf

anthranilate de méthyle	0,45 ± 0,02
anthranilate d'éthyle	0,50 ± 0,02
n-méthylanthranilate de méthyle	0,81 ± 0,01
β-naphtylméthylcétone	0,50 ± 0,02

Extraction de l'anthranilate de méthyle du miel

Dissoudre 50 g de miel dans 50 ml d'eau. Transvaser la solution dans une ampoule à décanter, ajouter 50 ml d'éther de pétrole, agiter l'appareil pendant 10 minutes. Laisser l'appareil au repos, soutirer le liquide clair, puis verser l'émulsion dans une éprouvette à parois épaisses pour centrifuge. Centrifuger à 4000 t/m pendant 10 minutes. Décanter l'éther dans un verre de montre (D = 12,5 cm). Laisser le solvant s'évaporer à la température du laboratoire. Lorsqu'il ne reste plus que 0,3 à 0,5 cm d'éther dans le verre de montre, porter le liquide sur la chromatoplaque au moyen d'un tube capillaire, puis les substances de référence; chromatographier.

Résultats

Origine et désignation du miel	Anthranilate de méthyle
Espagne – de fleur d'oranger	présence
Espagne – de lavande	traces infimes
Grèce – miel de l'hymette	absence
Italie – Ambrosoli	absence
Savoie – P. M.	absence
Savoie –	absence
Pays de Gex (France)	absence
Genève	absence
Amérique centrale	absence

Pour nous rendre compte approximativement de la quantité d'anthranilate de méthyle que le miel espagnol contenait, nous avons incorporé des quantités connues d'anthranilate de méthyle à des échantillons (50 g) d'un miel exempt d'anthranilate et comparé la teinte jaune donnée par le p-diméthylaminobenzaldéhyde et l'anthranilate de méthyle contenu dans le résidu d'évaporation de l'éther de pétrole de ces divers échantillons de miel avec celle fournie dans les mêmes conditions expérimentales par le miel espagnol.

Nous estimons que ce miel espagnol contient approximativement 0,4 à 0,5 ppm d'anthranilate de méthyle.

Résumé

Nous proposons une méthode pour déceler l'anthranilate de méthyle dans les miels de fleur d'oranger. Cette méthode consiste à extraire l'anthranilate de méthyle du miel au moyen d'éther de pétrole, puis à soumettre le résidu d'évaporation de l'éther de pétrole à une chromatographie sur couche mince suivant un mode opératoire décrit.

Zusammenfassung

Beschreibung einer Methode zum Nachweis von Methylanthranilat in Honig aus Orangenblüten. Methylanthranilat wird mit Petroläther extrahiert und der Rückstand, nach Verdunsten des Petroläthers, der Dünnschichtchromatographie unterworfen.

Summary

Description of a method for the detection of methyl anthranilate in honey from orange flower, based on the extraction of this substance with petrol ether and its subsequent thin-layer chromatography.

Bibliographie

1 *Nelson E. K.*, ref in Z.U.L. **72**, 588 (1936).
2 *Lothrop R. E.*, ref in Z.U.L. 73, 585 (1937).