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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 64 (1973)

Heft: 2

Artikel: Fluorimétrie qualitative des coumarines et furocoumarines d'huiles essentielles d'agrumes

Autor: Martin, E. / Berner, Ch.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982292

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: 04.07.2025

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

Fluorimétrie qualitative des coumarines et furocoumarines d'huiles essentielles d'agrumes

E. Martin et *Ch. Berner*
Laboratoire Cantonal de Chimie, Genève

1. *Introduction*

L'examen par chromatographie sur couche mince des huiles essentielles d'agrumes permet de différencier les huiles obtenues par expression des huiles distillées. L'examen du chromatogramme sous lumière UV montre de nombreuses taches fluorescentes pour les huiles d'expression alors que les huiles distillées n'en présentent aucune ou éventuellement deux faibles taches. La propriété des huiles pressées à froid est liée à la présence de coumarines et de furocoumarines dans la fraction non volatile.

L'enregistrement direct de la fluorescence des chromatogrammes sur couche mince est de plus en plus utilisé. Une telle méthode combine les avantages de la chromatographie sur couche mince à ceux de la fluorimétrie qui est plus sensible et plus sélective que la spectrophotométrie d'absorption. Grâce à cette méthode. *B. C. Madsen* et *H. W. Latz* (1) ont caractérisé différentes huiles essentielles d'agrumes et ont déterminé quantitativement la 5-géranoxy-7-méthoxycoumarine et la 5,7-diméthoxycoumarine dans les huiles essentielles de citron, de limette et de bergamotte.

Dans un précédent travail (2) nous avons dosé la coumarine dans un arôme par enregistrement direct de la fluorescence sur couche mince de l'acide coumarique. *B. C. Madsen* et *H. W. Latz* ont effectué la chromatographie sur couche mince des huiles essentielles directement. Il nous a semblé préférable d'éliminer au préalable la fraction volatile qui présente l'inconvénient majeur d'augmenter considérablement la diffusion dans le gel de silice et par conséquent la surface des taches; il en résulte une augmentation de la sensibilité. L'élimination de la fraction volatile est effectuée par évaporation au bain-marie bouillant.

2. *Appareillage*

— Specrophotomètre Zeiss PMQ II avec lampe de mercure Zeiss st 41.
— Lecteur de plaque Camag Z Scanner.
— Enregistreur Perkin-Elmer 165.
— Lampe Camag Repro Star.
— Cuve pour le développement des chromatogrammes sur couche mince; la cuve est recouverte intérieurement d'une feuille de papier; on y verse 100 ml du mélange suivant: acétate d'éthyle : n-hexane : acide acétique (25:75:0,5).
— Plaques finies Merck pour CCM: Gel de silice F_{254}, épaisseur de la couche 0,25 mm; ces plaques sont gardées dans un dessicateur.

3. *Chromatographie sur couche mince*

Les échantillons sont déposés à 2 cm du bas de la plaque. 11 échantillons peuvent être déposés sur chaque plaque. Le développement est effectué sur 15 cm au-

dessus de la ligne de départ. La plaque est auparavant saturée, 30 minutes, dans la cuve maintenue inclinée. Après une première migration, la plaque est abandonnée à l'air 15 minutes. Une deuxième migration est effectuée sans saturation préalable. Laisser la plaque à l'air au minimum 15 minutes avant de la monter dans l'appareil de lecture selon le mode opératoire déjà décrit (2). Un profil d'émission des constituants fluorescents est obtenu en balayant la couche mince dans le sens du développement. Il faut choisir une longueur d'onde qui excite les principaux constituants et une longueur d'onde d'émission convenable pour la plupart des furocoumarines.

Si les substances chromatographiées ne sont pas fluorescentes, mais absorbent les radiations UV, leur présence peut être décelée grâce à l'indicateur fluorescent incorporé dans le gel de silice. Les constituants qui absorbent les radiations UV vont «amortir» la fluorescence de l'indicateur. Un profil d'amortissement est obtenu en balayant la couche mince dans le sens du développement. Il faut alors travailler aux longueurs d'ondes d'excitation et d'émission maximales caractéristiques de l'indicateur fluorescent incorporé dans le gel de silice.

4. *Analyse qualitative*

a) Pour les profils d'émission, la longueur d'onde d'excitation est de 366 nm. Les longueurs d'ondes d'émissions sont les suivantes:
— huiles essentielles de pamplemousse, d'orange, et de mandarine: 403 nm.
— huiles essentielles de limette et de citron: 440 nm.

b) Pour les profils d'amortissement, la longueur d'onde d'excitation est de 254 nm et celle d'émission de 520 nm. Préalablement à la chromatographie sur couche mince, les huiles essentielles sont débarassées de la plus grande partie des hydrocarbures terpéniques par volatilisation.
Pour cela, 1 ml d'huile essentielle est déposé dans un bécher de 50 ml. Le bécher est maintenu sur un bain-marie bouillant pendant 3 heures, puis une nuit dans l'étuve à vide, à 60 ° C. Les résidus sont repris avec 1 ml de chloroforme. Les volumes de solution déposés sont les suivants:
— limette: 1 µl.
— pamplemousse: 2 µl.
— orange, mandarine et citron: 4 µl.

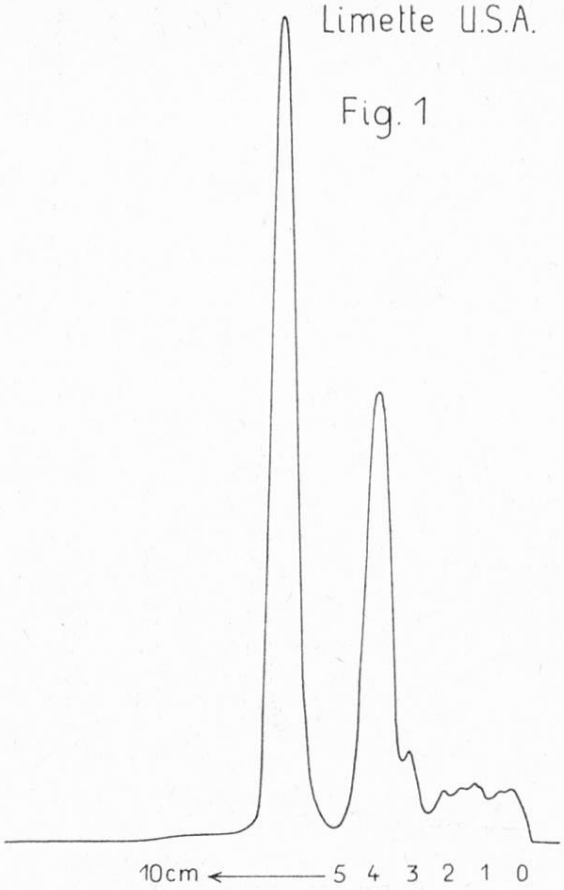
c) *Conditions d'enregistrement:*
— Lecteur de plaque: vitesse 1, fente 1/E.
— Spectrophotomètre: fente 0,3; amplificateur II $\gg$ 10, $\gg$ 100 x 5.
— Enregistrateur: Δ V = 5 mV; vitesse un papier = 20 mm/minute.

5. *Résultats et conclusions*

Les profils d'émission entre 0 et 3,5 cm permettent de distinguer une huile essentielle de limette d'une huile essentielle de citron, cette dernière présentant une émission plus faible (figure 1 et 2). Les profils d'amortissement sont encore plus caractéristiques (figure 3 et 4).

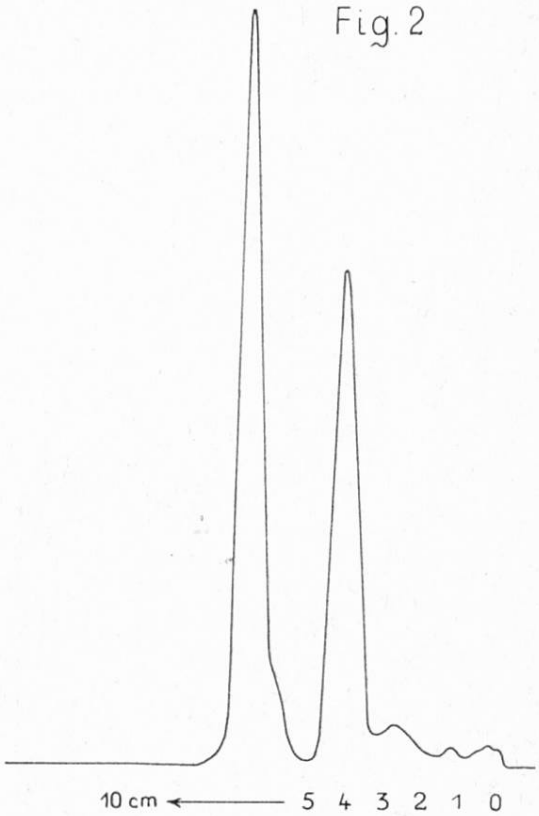
Limette U.S.A.

Fig. 1



Citron Italie

Fig. 2

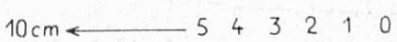


Limette U.S.A.

Fig. 3

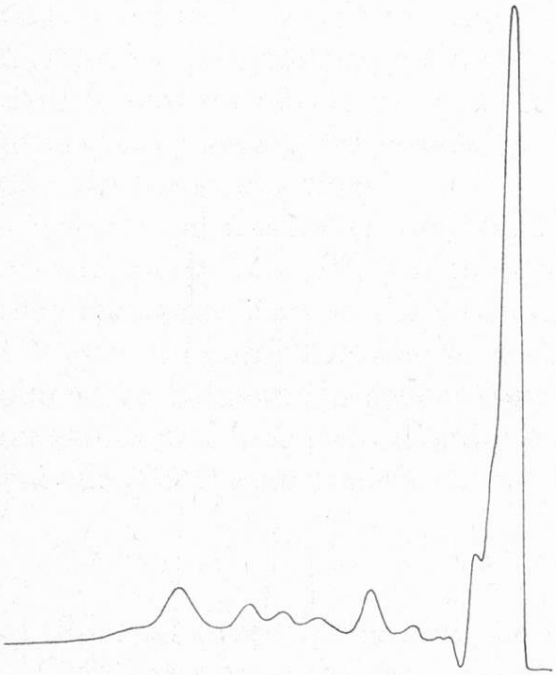
Citron Italie

Fig. 4



Mandarine Italie

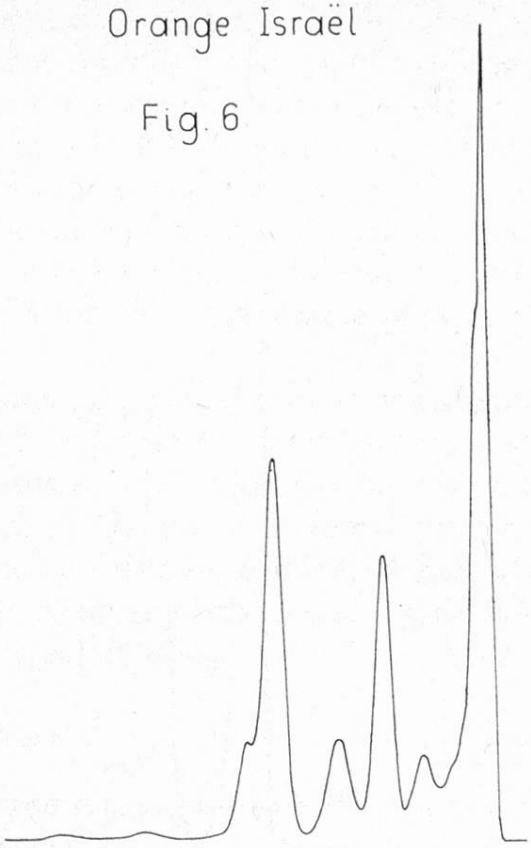
Fig. 5



10 cm ← 5 4 3 2 1 0

Orange Israël

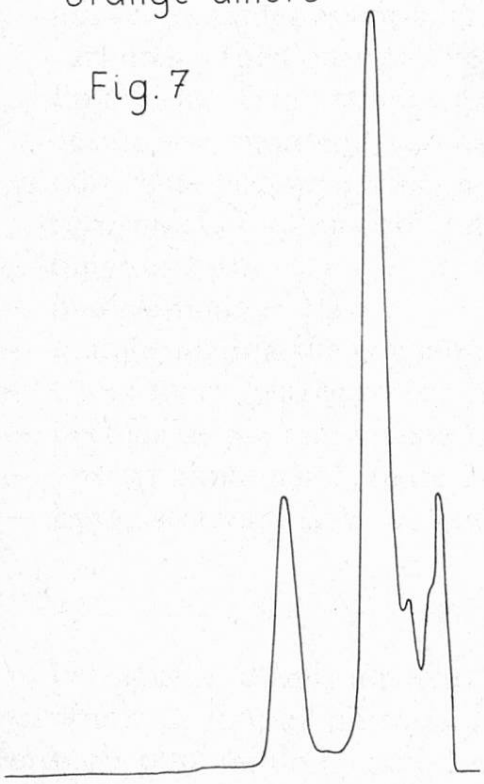
Fig. 6



10 cm ← 5 4 3 2 1 0

Orange amère

Fig. 7



10 cm ← 5 4 3 2 1 0

Mandarine Italie

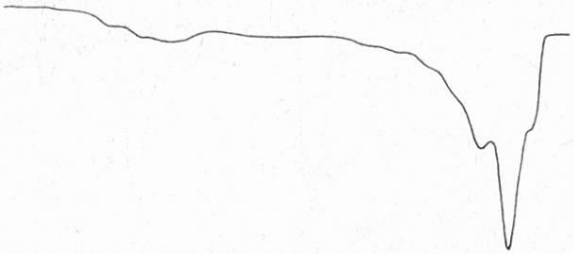


Fig. 8

10 cm ← 5 4 3 2 1 0

Orange Israël

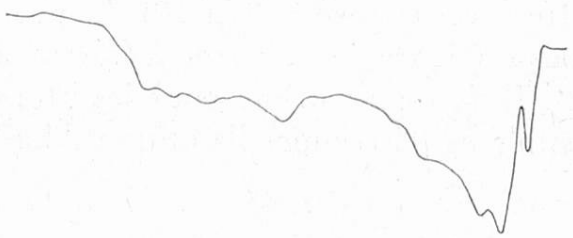


Fig. 9

Orange amère

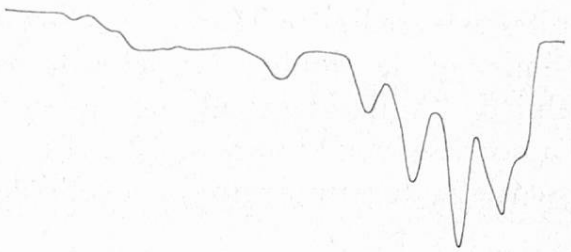
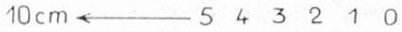


Fig. 10



Pamplemousse Israël

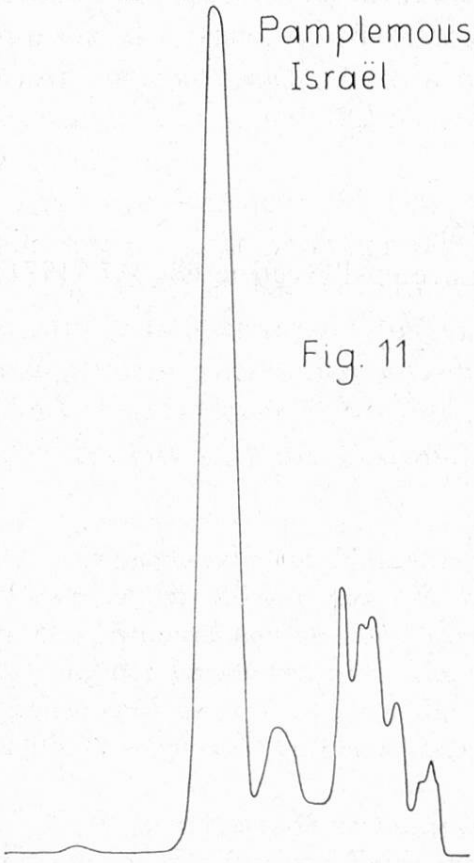


Fig. 11

Pamplemousse Israël

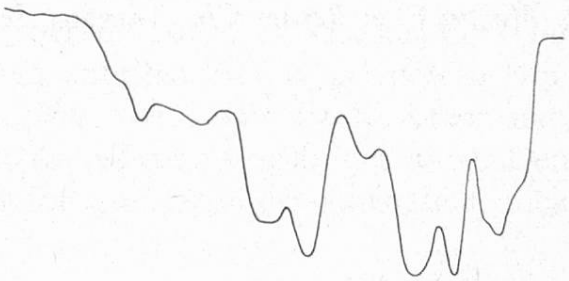


Fig. 12

Les huiles essentielles de mandarine présentent une émission faible au-delà de 2 cm (figure 5), tandis que les huiles essentielles d'orange présentent une ou plusieurs émissions importantes (figure 6). Il faut remarquer, de plus, la grande différence entre le profil d'émission de l'huile essentielle d'orange amère (figure 7) et celui de l'huile essentielle d'orange (figure 6). Les profils d'amortissement de ces huiles essentielles présentent également des différences (figure 8, 9 et 10). Le profil d'émission de l'huile essentielle de pamplemousse (figure 11) est très différent de celui de l'huile essentielle de citron (figure 2). Il en est de même pour les profils d'amortissement (figure 4, 12). Il est ainsi possible de déterminer l'addition d'huile essentielle de pamplemousse à celle de citron.

Résumé

La fluorimétrie qualitative des coumarines et furocoumarines permet de reconnaître une huile essentielle d'agrume. Les profils d'émission et de fluorescence des fractions non volatiles d'huiles essentielles d'orange, de citron, de limette et de pamplemousse ont été établis.

Zusammenfassung

Die qualitative Fluorimetrie der Cumarine und Furocumarine erlaubt die Erkennung eines ätherischen Oeles von Citrusfrüchten. Die Ortskurven der Remission und Fluoreszenzminderung der nichtflüchtigen Fraktionen der ätherischen Oele von Orangen, Zitronen, kleinen Zitronen und Grapefruits wurden ermittelt.

Bibliographie

1. *Madsen B. C.* et *Latz H. W.:* J. Chromat. **50**, 288 (1970).
2. *Martin E.* et *Berner Ch.:* Travaux de Chimie alimentaire et d'Hygiène **62**, 367 (1971).