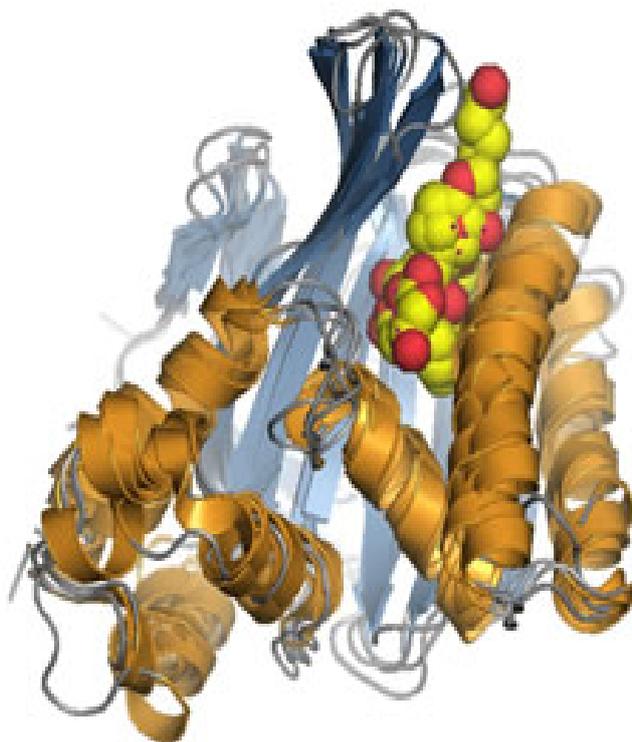


PhytoChem & BioSub Journal

Peer-reviewed research journal on Phytochemistry & Bioactives Substances

ISSN 2170 - 1768



PCBS Journal

Volume 8 N° 1, 2 & 3

2014

PhytoChem & BioSub Journal

Peer-reviewed research journal on Phytochemistry & Bioactives Substances

ISSN 2170 - 1768

PCBS Journal

*PCBS
Journal*

Volume 8 N° 3

2014



Edition LPSO
Phytochemistry & Organic Synthesis Laboratory
<http://www.pcbsj.webs.com> , Email: phytochem07@yahoo.fr

Dosage direct du cuminaldéhyde dans l'extrait de *Cumin* et d'anisaldéhyde dans l'huile essentielle d'*Anis vert* par spectrométrie IRTF

N. BOUZIDI^{1,2}, I. BOURAHA¹, H. SERIDI^{1,3}, L. ZEKRI¹, Y. DAGHBOUCHE^{1,2}
& M. EL HATTAB^{1*}

¹ Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et de BioMolécules (LCSN-BioM)

² Laboratoire de Plantes Médicinales et Aromatiques (LPMA)

Université de Blida1, B. P. 270 Soumâa (Blida 09000). Algérie.

³ Laboratoire de Biologie Marine - Université des Sciences et technologie
Houari Boumediene. Alger, Algérie

Received: January 10, 2014; Accepted: April 28, 2014

Corresponding author M. EL HATTAB

Copyright © 2014-POSL

DOI:10.163.pcbsj/2014.8.3.162

Résumé. Le présent travail porte sur le dosage quantitatif du cuminaldéhyde dans l'extrait de cumin et d'anisaldéhyde dans l'huile essentielle de l'anis vert par spectrométrie IRTF. Le taux de cuminaldéhyde dans l'extrait de cumin a été obtenu sans traitement préalable, la bande spécifique considérée est à 1097 cm^{-1} corrigée avec une ligne de base stabilisée entre 957 -1325 cm^{-1} . Le taux de cuminaldéhyde obtenu par cette méthode est de 40.75%. Etant donné que le taux d'anisaldéhyde est faible dans l'huile essentielle d'anis vert, la détermination de ce dernier par spectrométrie IRTF a été effectuée après dilution de l'HE dans le soloant et ce, après enrichissement. En considérant la bande d'absorbance spécifique à 1216 cm^{-1} corrigée avec une ligne de base stabilisée entre 658 - 1792 cm^{-1} , Le taux de l'anisaldéhyde dans l'anis vert est de 0.14%.

Mots clé: cumin, anis vert, cuminaldéhyde, anisaldéhyde, spectrométrie IRTF, addition standard

Direct Determination of cuminaldehyde in Cumin and anisaldehyde in the essential oil of anise green by FTIR spectrometry

Abstract. Analytical method was developed for the direct Determination of cuminaldehyde in Cumin and anisaldehyde in the essential oil of green anise by using FTIR spectrometry. The determination of compounds was carried out by considering the specific band 1097 cm^{-1} corrected with a baseline established between 957 -1325 cm^{-1} for cuminaldehyde (rate in cumin 40.75%.) and 1216 cm^{-1} corrected between 658 - 1792 cm^{-1} for anisaldehyde (rate in EO of green anise 0.14%.)

Key Words: cumin, green anise, cuminaldehyde, anisaldehyde, FTIR spectrometry, standard addition

Introduction

Les plantes aromatiques et médicinales constituent une richesse naturelle très importante dont la valorisation demande une parfaite connaissance des propriétés à

mettre en valeur. Les propriétés médicinales des plantes médicinales dépendent de la présence d'agents bioactifs variés et appartenant à différentes classes chimiques [1]. Ces substances actives sont utilisées en pharmacie humaine et vétérinaire, en cosmétologie, ainsi que dans la confection des boissons [2]. On les retrouve dans la fraction d'huile essentielle ou d'extrait contenue dans les plantes [3].

De nombreuses études portées sur la détermination des monoterpènes dans l'huile essentielle de cumin ont été réalisées [4-8]. Ces monoterpènes sont présents dans l'huile à côté de différentes classes chimiques. Il a été montré que le principal aldéhyde monoterpénique présent dans cette huile essentielle est le cuminaldéhyde [5, 7, 9]. La littérature révèle également la présence d'un composé aromatique dans l'HE d'anis vert, il s'agit de l'anisaldéhyde [10]. Toutefois, il existe peu de travaux sur l'analyse du cumin [11] ou la spectrométrie infrarouge a été utilisée comme méthode complémentaire pour l'analyse qualitative.

L'objectif principal de cette étude a été le développement d'une nouvelle procédure pour la détermination du taux du cumin aldéhyde dans le cumin (composé majoritaire) et de l'anis aldéhyde dans l'anis vert par spectrométrie IRTF après séparation, en utilisant l'extraction liquide-liquide. Néanmoins la CCM et la CG-SM ont été utilisées pour effectuer l'analyse qualitative de la composition chimique de l'extrait et de l'huile essentielle des matrices étudiées.

Partie expérimentale

Le cumin et l'anis vert ayant fait l'objet de ce travail ont été achetés au niveau de Blida. Ils ont été facilement identifiables grâce à leurs caractéristiques.

Tous les réactifs utilisés dans cette étude sont de grade analytique, l'anisaldéhyde, le cuminaldéhyde, le dichlorométhane stabilisé avec l'amylène, le diéthyléther ont été obtenus auprès de Carlo-Erba (Italie).

L'extrait est obtenu par la macération de 230g de cumin en poudre dans un solvant organique, le dichlorométhane d'un volume de 350 ml pendant 3 jours, le miscella extrait-solvant est filtré à travers un papier filtre. Suivi par évaporation à sec du solvant, le marc a subi un deuxième lavage afin d'épuiser la matière végétale. Le rendement d'extraction est de 14.4%.

L'extraction de l'huile essentielle d'anis vert est réalisée par hydrodistillation en utilisant un ballon tricol rempli d'eau contenant les graines d'anis vert surmonté par un Clevenger, ce dernier est lié avec un réfrigérant. Le ballon est porté à ébullition, les vapeurs formées sont condensées au niveau du réfrigérant. L'hétéro azéotrope mélange (eau - huile condensée) est récupéré dans le clevenger et c'est l'avantage de ce dernier. La durée de l'extraction est fixée à 3h pour une masse de graines d'anis vert de 190.706 g.

Le mélange eau - huile essentielle est soumis à une extraction liquide-liquide avec de l'éther diéthylique. Deux phases sont obtenues, une phase organique contenant l'huile essentielle dans l'éther et une phase aqueuse, l'extraction liquide-liquide a été refait pour la phase aqueuse plusieurs fois afin de récupérer le maximum d'huile essentielle soluble dans l'eau. Les phases organiques regroupées ont été séchées par une filtration sur du $MgSO_4$ pour éliminer toutes traces d'eau. Le solvant a été éliminé par évaporation à sec. Le rendement de l'hydrodistillation est de 0.83%.

Une quantité de 100 mg d'extrait de cumin diluée dans le dichlorométhane jusqu'à un volume de 5ml est analysée, les spectres sont enregistrés après un background stabilisé préalablement avec une cellule remplie de solvant. Finalement, on mesure les valeurs maximales d'absorbance de cuminaldéhyde à plusieurs bandes. Les absorbances sont

corrigées avec des lignes de base stabilisées. Pour le traitement des spectres, on a utilisé une macro qui donne les valeurs d'absorbance aux bandes sélectionnées, exprimées en terme de la hauteur du pic.

Les valeurs d'absorbance corrigées sont extrapolées dans la droite de calibration obtenue pour l'étalon de cuminaldéhyde pour différentes concentrations allant de 0.75 à 10 mg ml⁻¹.

L'huile essentielle d'anis vert contient 0.76% d'anisaldéhyde [7], ce taux est faible donc on a fait appel à la calibration par addition standard qui consiste à ajouter une quantité bien précise d'étalon à l'huile essentielle pour augmenter sa teneur en anisaldéhyde afin d'effectuer la détermination quantitative.

Une masse bien précise de l'HE d'anis vert avec ou sans étalon est diluée dans le CH₂Cl₂ pour être analysée dans les mêmes conditions d'analyse du cumin.

Résultats et discussions

A- Analyse par spectrométrie IRTF du cuminaldéhyde dans le cumin

D'abord, La chromatographie sur couche mince a confirmé l'existence de l'étalon cuminaldéhyde dans l'extrait du cumin. Le spectre IRTF de l'étalon cuminaldéhyde obtenu directement dans le CH₂Cl₂ montre les deux bandes à 830 cm⁻¹ et 840 cm⁻¹ qui correspondent à la vibration de déformation de la liaison C-H d'un cycle aromatique, la bande à 1095 cm⁻¹ relative à la liaison para disubstitué d'un cycle benzénique, la bande à 1214 cm⁻¹ qui est due à la vibration d'élongation d'un éther et la bande forte à 1731 cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O d'un aldéhyde aromatique (figure1).

Pour établir les droites d'étalonnage relatives aux différentes bandes citées, on a considéré une série des solutions d'étalons de cuminaldéhyde diluée dans CH₂Cl₂ dans un domaine de concentration qui varie de 0.7 à 10 mg.ml⁻¹.

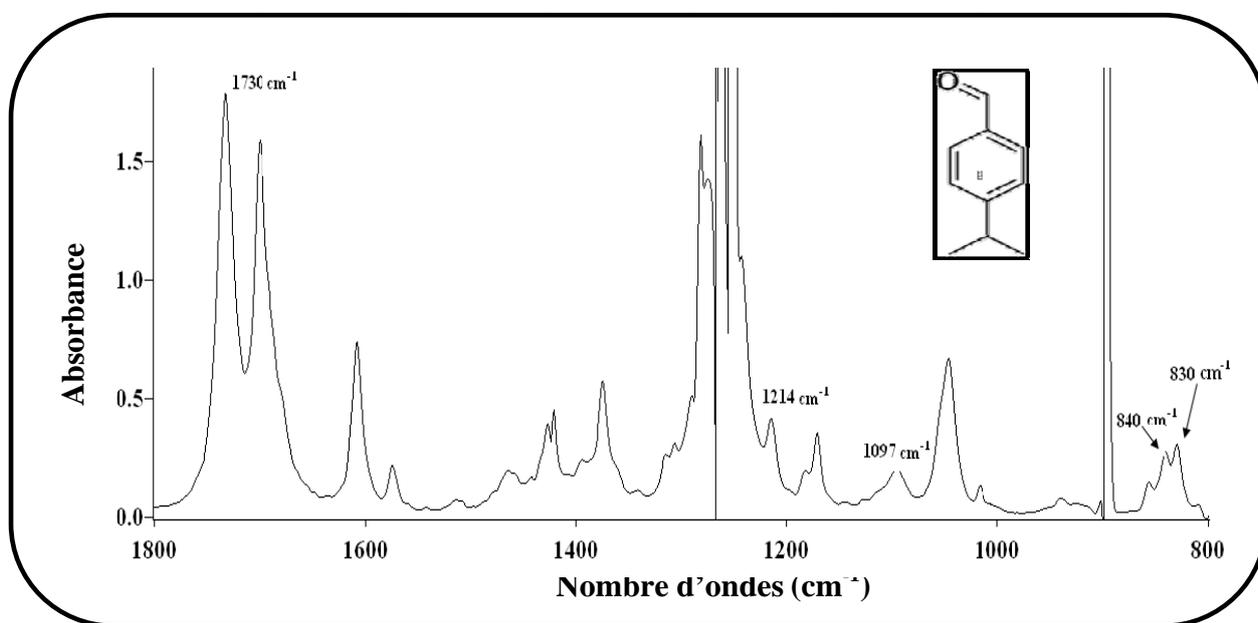


Figure 1 : Spectre IRTF du cuminaldéhyde préparé directement dans CH₂Cl₂

Les caractéristiques analytiques du cuminaldéhyde pour les bandes sélectionnées sont représentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques analytiques du cuminaldéhyde dans CH₂Cl₂

Max : Ligne de base (L. B.) (cm ⁻¹)	Paramètres
830 : 812-889	Droite de calibration : D. C. : -0.001756+0.012032C Coefficient de corrélation (r)=0.999712 Limite de détection L. D. (µg.mL ⁻¹) =0.442071 D.S.R (%) (n=10) = 3.695097
840 : 813-889	Droite de calibration : D. C. : -0.003571+0.008932C Coefficient de corrélation (r)=0.999938 Limite de détection L. D. (µg.mL ⁻¹) =0.644200 D.S.R (%) (n=10) = 2.738693
1097 :957-1325	Droite de calibration : D. C. : -0.000674+0.011918C Coefficient de corrélation (r)=0.999991 Limite de détection L. D. (µg.mL ⁻¹) =0.04329 D.S.R (%) (n=10) = 0.757675
1214 : 946-1322	Droite de calibration (D. C.) : 0.000322+0.011581C Coefficient de corrélation (r)=0.999861 Limite de détection L. D. (µg.mL ⁻¹) =0.029272 D.S.R (%) (n=10) = 2.641868
1730 : 1631-1884	Droite de calibration : D. C. : 0.006430+0.133004C Coefficient de corrélation (r)=0.999852 Limite de détection L. D. (µg.mL ⁻¹) =0.021242 D.S.R (%) (n=10) = 0.921884

Pour déterminer le taux du cuminaldéhyde dans l'extrait du cumin, une masse de 109.7mg de cet extrait diluée dans le CH₂Cl₂/amylène a été analysée par spectrométrie IRTF (figure 2).

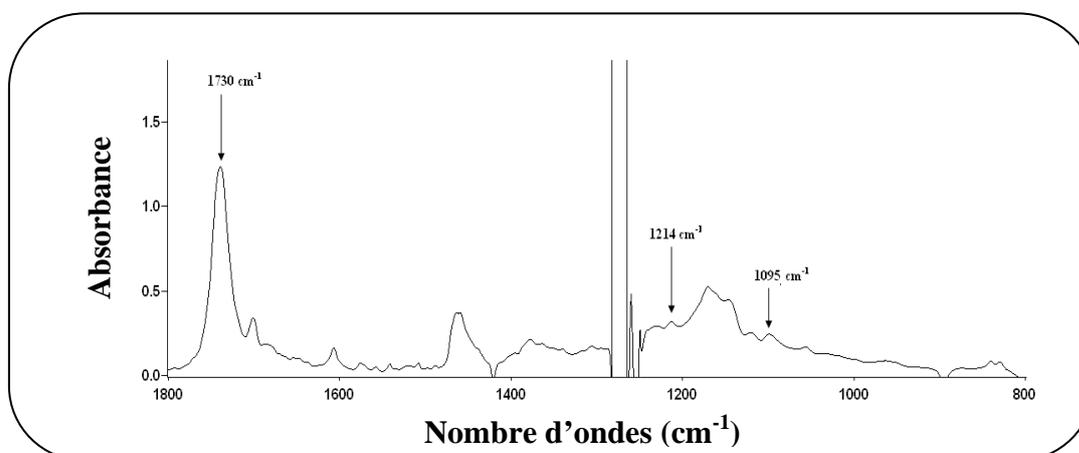


Figure 2: Spectre IRTF d'environ 109.7 mg d'extrait de cumin

En considérant les différentes bandes sélectionnées suivant leurs caractéristiques analytiques mentionnées dans le tableau 1, les absorbances de ces bandes déterminées à partir de l'extrait de cumin sont extrapolées dans les droites d'étalonnage correspondantes afin de calculer la concentration du cuminaldéhyde dans le cumin. Comme le montre le tableau 2.

Tableau 2 : Pourcentage de cuminaldéhyde dans l'extrait de cumin

Max : L.B. (cm^{-1})	Absorbance	Conc. (mg.mL^{-1})	Taux du cuminaldéhyde
830 : 812-889	0.073910	6.288	31.44
840 : 813-889	0.076976	9.017	45.08
1095 : 957-1325	0.096458	8.15	40.75
1214 : 946-1322	0.145491	12.53	62.67
1730:1631-1884	1.195938	8.943	44.71

valeur moyenne \pm déviation standard relative de deux mesures indépendantes.

L'examen du tableau 2 montre que les trois bandes de cuminaldéhyde à 840 cm^{-1} à 1097 cm^{-1} et à 1730 cm^{-1} donnent des taux d'analyte proches. Etant donné que les caractéristiques analytiques du cuminaldéhyde de la bande à 1097 cm^{-1} sont les meilleures à savoir la sensibilité, la limite de détection et la déviation standard relative les plus basses (tableau 1) alors, cette dernière a été sélectionnée pour effectuer la détermination quantitative. Alors le taux du cuminaldéhyde obtenu est de 40.75%.

B-Analyse par spectrométrie IRTF de l'anisaldéhyde dans l'anis vert

Le spectre IRTF de l'anisaldéhyde étalon dilué directement dans CH_2Cl_2 stabilisé avec l'amylène présente une bande d'absorption à 1160 cm^{-1} caractéristique d'une vibration d'élongation du groupement C–O d'une fonction éther, le spectre montre aussi une bande à 1314 cm^{-1} caractéristique d'une vibration d'élongation de la liaison C–O d'un éther.

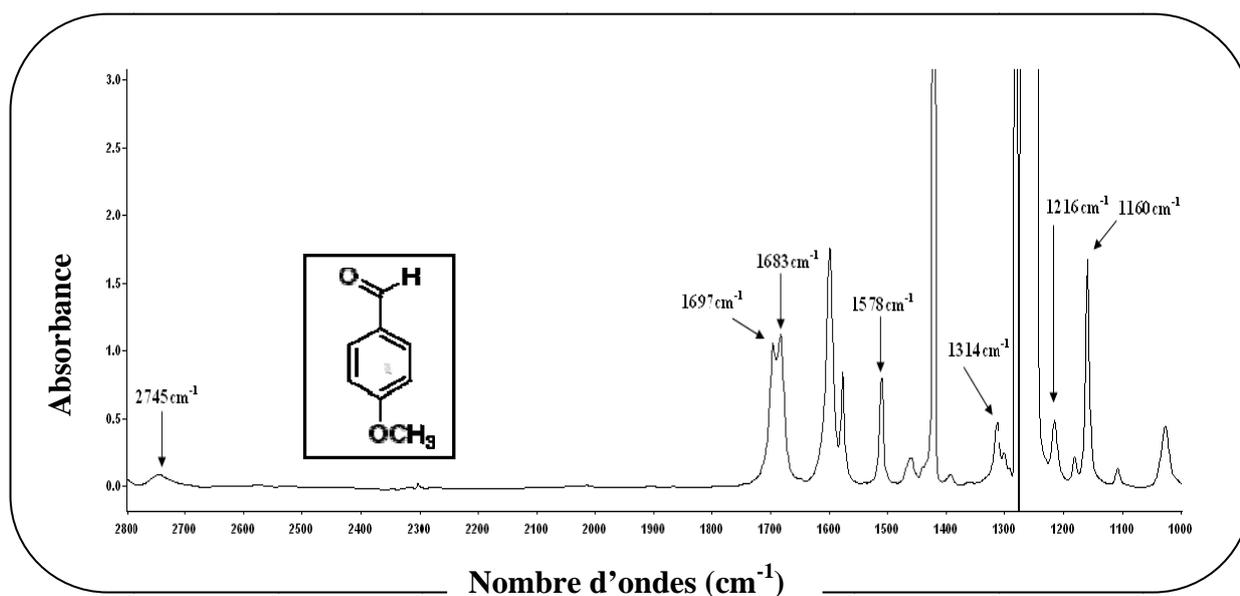


Figure 3 : Spectre IRTF de l'anisaldéhyde dans CH_2Cl_2 (5 mg.ml^{-1})

La bande d'absorption à 1578 cm^{-1} correspond à une vibration d'élongation de la liaison C=C d'un cycle aromatique. On constate également sur le spectre une bande d'absorption à 2745 cm^{-1} correspondant à l'élongation d'un groupement C-H d'un aldéhyde.

Sélection de la bande spécifique pour la détermination de l'anisaldéhyde dans l'anis vert par spectrométrie IRTF

Pour évaluer le pourcentage de l'anisaldéhyde dans l'HE d'anis vert. On a établi les droites d'étalonnages pour les différentes bandes mentionnées et ce, en considérant une série de solutions d'étalons d'anisaldéhyde diluée directement dans CH_2Cl_2 , dans un domaine de concentration allant de 0.7 à 10 mg.ml^{-1} . Les caractéristiques analytiques de l'anisaldéhyde pour différentes bandes sélectionnées sont montrées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques analytiques de l'anisaldéhyde dilué dans CH_2Cl_2 Pour différentes bandes

Max : (cm^{-1}) L.B : - (cm^{-1})	Paramètres
Max : 1160 L.B : 653-2241	D.C : $0.0014132+0.207853\text{C}$; (r)=0.999595 L.D ($\mu\text{g.ml}^{-1}$) =0.907030 D.S.R (%) (n=10) = 8.93
Max : 1216 L.B : 658-1792	D.C : $-0.012789+0.064158\text{C}$; (r)=0.998904 L.D ($\mu\text{g.ml}^{-1}$) =0.026933 D.S.R (%) (n=10) = 8.90
Max : 1314 L.B : 1075-1354	D.C : $0.012785+0.075976\text{C}$; (r)=0.997844 L.D ($\mu\text{g.ml}^{-1}$) =0.030285 D.S.R (%) (n=10) = 6.40
Max : 1578 L.B : 1540-1757	D.C : $0.003060+0.155951\text{C}$; (r)=0.999636 L.D ($\mu\text{g.ml}^{-1}$) =0.01496 D.S.R (%) (n=10) = 6.14
Max : 1683 L.B : 1542-1799	D.C : $-0.071614+0.212570\text{C}$; (r)=0.98904 L.D ($\mu\text{g.ml}^{-1}$) =0.014127 D.S.R (%) (n=10) = 6.59
Max : 1697 L.B : 1286-2130	D.C : $0.049807+0.18724\text{C}$; (r)=0.993670 L.D ($\mu\text{g.ml}^{-1}$) =0.049947 D.S.R (%) (n=10) = 7.83
Max : 2745 L.B : 2667-2883	D.C : $0.00594+0.016097\text{C}$;(r)=0.993842 L.D ($\mu\text{g.ml}^{-1}$) = D.S.R (%) (n=10) = 6.98

Afin de déterminer le taux d'anisaldéhyde dans l'anis vert, une masse de 152 milligrammes d'anis vert a été diluée dans 1 ml de CH_2Cl_2 et analysée par spectrométrie IRTF. Selon le tableau III.5, les différentes bandes donnent des taux différents. Pour sélectionner la bande caractéristique de l'anisaldéhyde on a fait appel à la calibration par addition standard. L'addition standard peut être la méthode de choix, en raison de certaines interférences dues à la nature complexe de la matrice, ou bien lorsqu'on ne peut pas reproduire la composition de l'échantillon. Ceci est très fréquent lorsqu'il s'agit d'échantillonnage environnemental ou biologique. Donc, cette méthode permettra de réduire les erreurs de manipulation et de calculer d'une manière précise la concentration de l'analyte dans la matrice complexe.

Où on a considéré une masse bien précise d'HE d'anis vert à laquelle on a ajouté une quantité bien déterminée d'anisaldéhyde, le mélange a été dilué dans CH₂Cl₂ et soumis à l'analyse par spectrométrie IRTF. L'opération a été répétée

Les absorbances des bandes caractéristiques de l'anisaldéhyde déterminées à partir de l'HE d'anis vert sont extrapolées dans les droites de calibration correspondantes. Le taux d'anisaldéhyde ainsi que l'exactitude dans l'anis vert sont montrés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Taux d'anisaldéhyde obtenu dans l'huile essentielle d'anis vert

<i>Max : L. B. (cm⁻¹)</i>	<i>Concentration d'anisaldéhyde ajoutée en mg.ml⁻¹</i>	<i>Absorbance</i>	<i>Concentration de l'HE enrichie (mg.ml⁻¹)</i>	<i>Taux en %</i>	<i>Exactitude en %</i>
<i>1160 : 653-2241</i>	0	-0.006267	0.037	0.29	/
	4.96	0.967354	4.72	4.25	94.5
	4.97	1.021110	4.98	4.52	99.4
	5	1.035724	5.05	4.50	100.25
<i>1216 : 658-1792</i>	0	0.001137	0.217	0.14	/
	4.96	0.279508	4.55	4.10	87.8
	4.97	0.305789	4.96	4.50	95.6
	5	0.310109	5.03	4.48	96.4
<i>1314 : 1075-1354</i>	0	0.284619	3.577	2.35	/
	4.96	0.323949	4.095	3.69	47.9
	4.97	0.33133	4.192	3.80	49.04
	5	0.456848	5.844	5.20	68.1
<i>1578 : 1540-1757</i>	0	0.667309	4.259	2.80	/
	4.96	0.636588	4.062	3.66	44.06
	4.97	0.609940	3.891	3.53	42.1
	5	0.642980	4.103	3.65	44.3
<i>1683 : 1542-1799</i>	0	-0.003979	0.312	0.20	/
	4.96	0.701905	3.63	3.27	68.8
	4.97	0.765453	3.93	3.56	74.4
	5	0.783246	4.02	3.58	75.7
<i>1697 : 1286-2130</i>	0	-0.022838	0.389	0.25	/
	4.96	0.686276	3.4	3.06	63.5
	4.97	0.706671	3.51	3.18	65.4
	5	0.714377	3.55	3.16	65.8
<i>2745 : 2667-2883</i>	0	0.050276	2.800	1.84	/
	4.96	0.069047	3.966	3.57	51.10
	4.97	0.070250	4.041	3.67	52.00
	5	0.069712	4.008	3.57	51.38

En examinant le tableau 5, on remarque que seulement la bande à 1216 cm⁻¹ qui présente un taux d'exactitude autour de 96,% avec les meilleurs caractéristiques analytiques à savoir la sensibilité qui obéit à la loi de Beer –Lambert ainsi que la bonne corrélation et les faibles limite de détection et déviation standard relative. Donc la bande à 1216 cm⁻¹ montré sur la figure 3 qui représente la vibration d'un groupement d'éther a été sélectionnée pour donner le taux d'anisaldéhyde de l'anis vert.

L'exactitude est donnée par la formule suivante :

$$\text{Exactitude} = C_t / (C_a + C_0) \times 100$$

C_t : Concentration trouvée en mg/ml

C_a : Concentration ajoutée (enrichissement de l'huile essentielle d'anis vert)

C_0 : Concentration calculée pour l'absorbance à zéro.

Le taux de l'anisaldéhyde dans l'huile essentielle de l'anis vert préparée directement dans CH_2Cl_2 et déterminé par spectrométrie IRTF est de 0.14%.

Conclusion

Le cuminaldéhyde est un constituant majoritaire de l'extrait du cumin. Sa teneur obtenue par spectrométrie IRTF directement après dilution de l'extrait dans le solvant, en considérant la bande spécifique à 1097 cm^{-1} est de 40.75%. Par contre l'anisaldéhyde constitue un composé minoritaire dans l'huile essentielle d'anis vert avec un taux de 0.14%. Ce résultat est obtenu en utilisant la méthode des additions standards avec la bande spécifique de l'anisaldéhyde à 1216 cm^{-1} .

Références

1. Ouraini D, Agoumi A, Alaoui MI, Alaoui K, Cherraf Y, Alaoui MA, Belabbas MA, «Activité antifongique de l'acide oleique des HE de *Thymus saturejoides* L et de *Mentha pulegium* L., comparé aux antifongiques dans les dermatoses mycosiques», *Phytothérapie*, 5, 6-1, (2007).
2. Naghibi F, Mossadegh M, Mohammadi MS, et Ghorbani A, Labiatae Family in folk Medicine in Iran : «from Ethnobotany to Phamacology, 2005 et Balbuka P, Plantes médicinales du traitement des pathologies rhumatismales de la médecine traditionnelle à la phytothérapie moderne», 2, 17-21, (2007).
3. Rios JL, Recio MC, «Medicinal plants and antimicrobial activity», *Ethnopharmacology*, 100(1-2), 80-84, (2005).
4. Oroojalian F., Kasra-Kermanshahi R., Azizi M., Bassami M.R., « Phytochemical composition of the essential oils from three Apiaceae species and their antibacterial effects on food-borne pathogens», *Food Chemistry*, 120, 765-770, (2010).
5. Panchangam Murali K., Katreddi Hussain R., «Synthesis, single crystal structure and DNA cleavage studies on first 4N-ethyl substituted three coordinate copper (I) complex of thiosemicarbazone», *Inorganica Chimica Acta*, 362, 4185-4190, (2009).
6. Zahran M. H.E.D., Abdelgaleil S.A.M., « Insecticidal and developmental inhibitory properties of monoterpenes on *Culex pipiens* L. (Diptera: Culicidae) », *Journal of Asia-Pacific Entomology*, 14, 46-51, (2011).
7. Hajlaoui, H., Mighri, H., Noumi, E., Snoussi, M., Trabelsi, N., Ksouri, R., et Bakhrouf, A, « Chemical composition and biological activities of Tunisian *Cuminum cyminum* L. essential oil: A high effectiveness against *Vibrio* spp. strains», *Food and Chemical Toxicology*, 48, 2186-2192, (2010).
8. Razzaghi Abyaneh M., Shams Ghokhi M., Rezaee M.B., Jaimand K., Alinezeshad S., Sabri R., et Yoshinari T, «Chemical composition and antiaflatoxic activity of *Carum carvi* L., *Thymus vulgaris* and *Citrus aurantifolia* essential oils», *Food Control*, 20, 1018-1024, (2009).
9. Sowbhagya H.B., Srinivas P., Kaul Purnima T., et Krishnamurthy N., « Enzyme-assisted extraction of volatiles from cumin (*Cuminum cyminum* L.) Seeds», *Food Chemistry*, 127, 1856-1861, (2011).
10. Matthieu C., «Une agriculture pour le XXI^{ème} siècle», Ed. Charles Léopold Mayer, Val d'oise, France (2007).
11. Nejdet Sena, Yakup Kar, « Pyrolysis of black cumin seed cake in a fixed-bed reactor», *biomass and bioenergy* 35, 4297-4304, (2011).

PhytoChem & BioSub Journal

Peer-reviewed research journal on Phytochemistry & Bioactives Substances

ISSN 2170 - 1768



*PCBS
Journal*



Edition LPSO

Phytochemistry & Organic Synthesis Laboratory
<http://www.pcbsj.webs.com> , Email: phytochem07@yahoo.fr