

Etude par chromatographie en phase gazeuse de l'huile essentielle de graines de *Scorodophloeus zenkeri* Harms.

Malumba M.^{1*}, Mbuyi K.M.², Tuakashikila M.¹, Chalchat J.C.³, Lusamba S.N.¹

Abstract

Chromatography study of essential oil of *Scorodophloeus zenkeri* seeds

Essential oil in the bark and the seeds of *Scorodophloeus Zenkeri* Harms is used in traditional medicine and as a flavor for food. Gas chromatography (C.G) analysis of that essential oils obtained by steam distillation of seeds from Kikwit (D.R. Congo) showed 29 products of which ten only were identified. The essential oils contain 72.289% of (α) (2-sulfhydryethyl)-disulfide; 2.642% of disulfide methyl (méthylthio)-methyl; and other products in small quantity. Products which proportions in percentage of 11.578; 3.993 and 1.964 were not identified.

Published online:
27 July, 2014

Keywords:

gas chromatography,
essentials oils,
Scorodophloeus zenkeri
Harm

¹Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences, Université de Kinshasa, B.P. 190 KINSHASA XI/RDC

²Laboratoire de Chimie, Département de Sciences de Base, Faculté Polytechnique, Université de Kinshasa, RDC

³Laboratoire de Chimie des Hétérocycles et des Glucides, Chimie des Huiles Essentielles, Les Cezeaux 63177 Aubière France

* To whom correspondence should be address. E-mail address: jeanmichelmutombo@gmail.com; andrakayombo@yahoo.fr

INTRODUCTION

Scorodophloeus zenkeri Harms se rencontre dans toutes les provinces de la République Démocratique du Congo [Boutique, 1952] et en Afrique Centrale [Kabele et al., 1995]. L'essence contenue dans ses écorces et dans ses graines lui confère d'intéressantes propriétés qui justifient son emploi comme condiment, surtout dans l'aromatization des feuilles de manioc [Malumba et al, 2003] et dans la protection des cultures. Il est aussi utilisé dans la médecine traditionnelle pour soulager les maux de ventre, de tête et d'autres symptômes [Reference(s)].

L'arbre a une odeur alliée prononcée due à la présence des composés sulfurés [Zollo et al., 1995]. Les graines de l'espèce du Congo Démocratique récoltées tout près de la ville de Kikwit contiennent aussi bien l'essence (2%) que les matières grasses (12%) dont la composition en acides gras et en insaponifiable a été publié précédemment [Malumba et al., 2003].

Kouokam et al. [2001] avaient identifié, parmi les alkylthiosulfides de l'essence de cette espèce, 2,3,5-trithiahexane; 2,3,4,6-tetrathiaheptane; 2,4,5,7-tetrathiaoctane; 2,4,5,7,9-pentathiadecane; deux pentathianonanes et deux hexathiaundecanes. Ils ont aussi identifié des composés oxygénés de la même espèce par couplage de la spectroscopie de masse avec la chromatographie en phase gazeuse [Kouokam et al., 2002].

L'objectif de la présente investigation est de poursuivre l'analyse de l'essence de graines de l'espèce congolaise par chromatographie en phase gazeuse.

MATERIEL ET METHODES

Présentation de l'échantillon

Les graines ont été récoltées près de la ville de Kikwit dans la province de BANDUNDU, en République Démocratique du Congo, en Février 2011. Elles ont été

broyées avec leur humidité résiduelle à l'aide d'un broyeur de marque Sartorius, puis tamisées. La poudre ainsi obtenue est gardée au dessiccateur dans un sachet en plastique.

Méthodes

La poudre de graines de *Scorodophloeus zenkeri* Harms a subi la distillation par entraînement à la vapeur d'eau.

Le rendement de cette opération est de 2% [Kabele et al., 1995; Malumba et al., 2003].

Les constituants de l'essence de cette espèce étant difficiles à séparer totalement de l'eau par décantation, nous les avons piégés dans le pentane et séchés au sulfate de sodium anhydre avant chromatographie en phase gazeuse

L'appareil utilisé est le chromatographe en phase gazeuse de marque Hewlett Packard 6890. C'est un appareil équipé de deux détecteurs mis en série dont le TCD (Thermal Conductivity Detector) et le FID (Flame Ionisation Detector) avec une colonne CP-Sil 5CB 30m x 0.53mm(ID) d'épaisseur 5µm ayant comme phase stationnaire 100% diméthylpolysiloxane. La programmation de la température lors de l'analyse est de 40°C à 220°C avec une rampe de 4°C par minute pendant 10 minutes. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 8ml par minute. L'injection de l'échantillon se fait dans une boucle de 250 µl à 220°C.

Les différents produits identifiés l'ont été grâce à la consultation des banques de données, NITS, HP Willey, Perso et Adams.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le **Tableau I** présente la liste de différents composés obtenus après la chromatographie en phase gazeuse, leurs temps de rétention, leurs pourcentages dans le mélange ainsi que les noms des composés probables identifiés selon les trois bases de données exploitées.

La **Figure 1** également, donne respectivement l'allure des pics des différents composés contenus dans l'huile essentielle ainsi que leur composition déterminée par chromatographie en phase gazeuse après intégration et vérification dans les banques de données précitées. Afin de distinguer les différents pics, nous appliquons un agrandissement de 5X sur le chromatogramme présenté à la **Figure 1**.

Sur les 29 produits intégrés, dix seulement ont pu être identifiés. Il s'agit de :

1,2,4-tritriolane et 1,3,5-tritiane compris dans (0,104%) de diméthyltrisulfide ; méthyl (méthylthio)méthyl disulfide (2,642%) ; 3,5-diméthyl-

1,2,4 tritriolane (0,090%) et son isomère (0,098%) ; 5,6-dihydro-2,4,6-triméthyl-4H-1,3,5 trithiazine (0,122%) ; bis (2-sulphdryethyl)-disulfide (72,289%) ; tris(méthylthio)-méthane (0,130%) et hexadécanoate de méthyle (0,356%).

Tableau I. Temps de rétention des composés identifiés et non identifiés par GC.

: D:\SPECTR~1\200907~2\RF-3930.D		Vial: 6	
: 31-08-1909 14:27:28		Operator: FG	
: HUILE QUI PUE		Inst : 6890	
:SCORODOPHLEUS ZENKERI		Multipl: 1.00	
	11.86	Diméthyltrisulfide	
1	16.218	1,2,4-tritriolane	0.104%
	17.02	1,3,5-tritiane	
2	17.114	disulfide,méthyl(méthylthio)méthyl	2.642%
3	17.482	3,5-diméthyl-1,2,4-tritriolane	0.090%
4	17.720	3,5-diméthyl-1,2,4-tritriolane isomère	0.098%
5	19.448	5,6-dihydro-2,4,6-triméthyl-4H-1,3,5-trithiazine	0.122%
6	23.814		0.511%
7	27.361		0.529%
8	27.886	bis(2-sulphdryethyl)-disulfide	72.289%
9	28.483		1.964%
10	33.337		3.993%
11	33.419		0.194%
12	33.658	tris(méthylthio)-méthane	0.130%
13	33.788		0.117%
14	35.936		0.120%
15	36.252		11.578%
16	36.418		0.123%
17	37.611	hexadécanoate de méthyle	0.356%
18	40.070		0.144%
19	40.485		0.110%
20	40.641		0.074%
21	40.866		0.654%
22	41.016		0.493%
23	41.279		0.859%
24	42.949		0.418%
25	43.425		0.514%
26	43.489		0.256%
27	46.962		0.454%
28	47.678		0.483%
29	47.858		0.579%

Qualitativement, cette huile essentielle contient, en grande proportion, des produits soufrés à odeur alliagée.

Quantitativement, le bis (2-sulphdryethyl)-disulfide avec comme pourcentage 72,289 est le produit majoritaire.

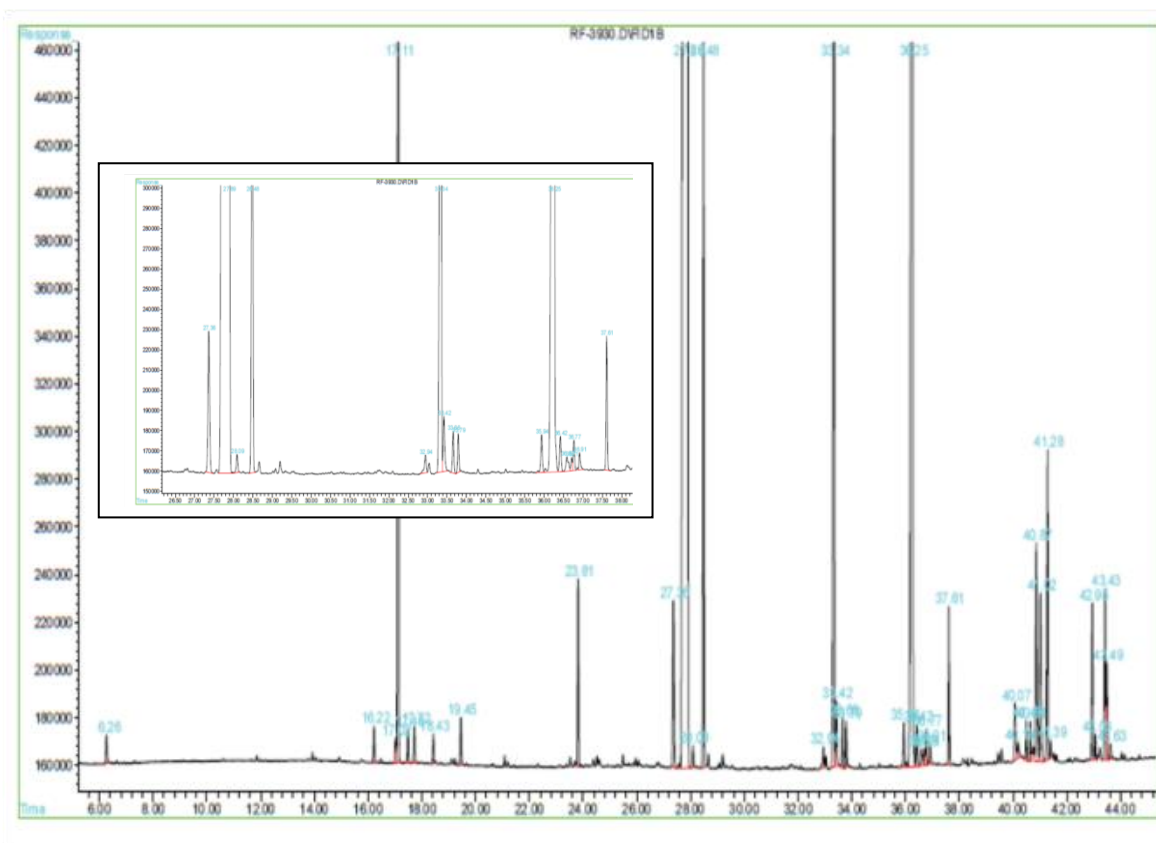


Figure 1. Chromatogramme de l'huile essentielle de *Scorodophloeus zenkeri* Harms

Comparativement aux résultats obtenus par Kouokam et al. [2001 ; 2002], il convient de signaler ici que les huiles essentielles de ces deux espèces (camerounaise et congolaise) contiennent bien des produits sulfurés mais différents.

Sur la liste des composés identifiés par Kouokam et al [2002], outre des composés sulfurés, il a isolé aussi des composés oxygénés contenant le soufre: sulphydes dont le 1,3,5-trithiahexane 5-oxyde et le 2,4,5,7-tetrathiaoctane 2-oxyde; trois nouveaux sulphonydes : le S-(méthylthiométhyl)-méthanesulfonylthioate, le méthylthio(méthylthio-méthyl)sulfone et le 2,3,5,7-tetrathiaoctane 3,3-dioxyde ainsi que quatre composés déjà connus appartenant à la famille des sulphonydes : le méthylsulphonylméthylthiométhane, le méthylméthanesulfonylthioate, le bis-méthylsulphonylméthane et le bis-(méthylthiométhyl)sulfone [Kouokam et al., 2002].

Sur les composés trouvés dans l'espèce de la République Démocratique du Congo, le diméthylsulfide ($C_2H_6S_2$) est utilisé couramment comme additif dans l'industrie agro-alimentaire et entre dans la préparation des fromages, soupes, jus de fruits et de la viande. Il est aussi utilisé comme agent sulfidure dans les raffineries et comme pesticides aux Etats Unis d'Amérique [Block, 1974].

Le disulfidométhyle ($C_2H_6S_2$) est utilisé dans la synthèse du méthyl coenzyme M reductase [NIST, Webbook, 2013].

Le 3,5-diméthyl-1,2,4 trithiolane ($C_4H_8S_3$) sert d'aromatant pour viande dans l'industrie agro-alimentaire (the good scents company, 2013).

Le tris(méthylthio)-méthane ($C_4H_{10}S_3$) est par contre utilisé comme intermédiaire réactionnel dans l'industrie pharmaceutique. Il entre dans la synthèse des composés sulfurés utilisés en pharmacie (fiche technique du produit Sigma Aldrich, 2013).

L'hexadécanoate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$) est un ester qui entre dans la composition de biocarburants obtenus aussi après transestérification méthylique des huiles végétales [Zabeti et al., 2009 ; Di Serio et al., 2008].

Le produit majoritaire, le bis (2-sulphydryéthyl)-disulfide, identifié dans cette essence n'est pas encore trop cité dans la littérature et ne figure pas aussi sur la liste des composés isolés par Kouokam. Il est donc important d'isoler ce composé et de faire des tests de toxicologie et d'activité biologique sur différents types de bactéries afin d'élucider au mieux son implication dans le métabolisme humain.

Plusieurs composés révélés par la chromatographie n'ont pas pu être identifiés et feront l'objet d'une

prochaine étude afin de mieux caractériser cette huile essentielle, c'est un défi à relever.

Il s'avère également important de poursuivre les investigations sur les deux espèces (Camerounaise et Congolaise) afin de tirer une conclusion évidente sur la différence observée dans leurs compositions. S'agit-il réellement d'une même espèce ou faut-il lier la différence à l'âge des plantes ou bien aux conditions géographiques ?

CONCLUSION

L'huile essentielle de graines de *Scorodophloeus zenkeri* Harms récoltées en République Démocratique du Congo et obtenue par entraînement à la vapeur d'eau et piégées par le pentane ne contient que des produits soufrés parmi ceux qui ont été identifiés.

La chromatographie en phase gazeuse nous a permis d'identifier dix des 29 produits composant l'huile essentielle. La comparaison de résultats obtenus sur l'espèce congolaise et sur celle du Cameroun pousse à conclure que l'essence de *Scorodophloeus zenkeri* Harms est constituée notablement de molécules volatiles soufrées à odeur alliagée dont la composition qualitative (et quantitative) semble dépendre des conditions géographiques.

Il s'avère important à ce stade de coupler la chromatographie en phase gazeuse avec la spectroscopie de masse pour tenter d'élucider les structures des molécules restantes et surtout celles dont le pourcentage est supérieur ou égal à 1%.

Il convient également de mener une étude sur la toxicité de ces composés.

RESUME

L'essence contenue dans les écorces et les graines de *Scorodophloeus Zenkeri* Harms est utilisée dans l'alimentation et en médecine traditionnelle. L'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse (C.G) de l'huile essentielle de graines de *Scorodophloeus zenkeri* Harms, obtenue par distillation par entraînement à la vapeur d'eau à partir de graines récoltées à Kikwit dans la province de Bandundu en République Démocratique du Congo, a donné 29 produits dont dix seulement ont pu être identifiés. Cette huile essentielle contient 72,289% de bis (2-sulfhydryethyl)-disulfide ; 2,642% de disulfidéméthyl (méthylthio)-méthyl ; et les autres produits en faible pourcentage. Les produits ayant les proportions en pourcentage de 11,578 ; 3,993 et 1,964 n'ont pas pu être identifiés.

Mots clés : Chromatographie en phase gazeuse, Huiles essentielles, *Scorodophloeus zenkeri* Harms

REFERENCES ET NOTES

- Afnor, 1988, Recueil de normes françaises, Corps gras, graines oléagineuses, produits dérivés, 4ème édition, Paris, pp 25 - 425.
- Anonyme, 2004, Plantes aromatiques, huiles essentielles (HEA), séminaire panafricain sur la valorisation des huiles essentielles alimentaires, 20 - 26 novembre 2004, Brazzaville - Congo.
- Arscott, S.A., Tanumihardjo, S.A., 2010, Carrots of many colors provide basic nutrition and bioavailable phytochemicals acting as a functional food. *Compr.Rev.Food.Sci. Food Saf.* **9** : 223-239.
- Block, Eric; O'Connor, John, 1974. "Chemistry of alkyl thiosulfinate esters. VI. Preparation and spectral studies". *Journal of the American Chemical Society* **96** (12): 3921
- Boutique R., 1952, Flore du Congo Belge et du Ruanda - Urundi, vol III, Bruxelles, 327 - 329.
- Di Serio M., Tesser R., Pengmei L., Santacesaria E., 2008, *Energy Fuels* **22**: 207-218.
- Freeman, F., Keindl, M.C., 1998, S-Alkyl alkanesulfonothioates and S-1-chloroalkyl alkanesulfonothioates from linear alkanesulfinyl chlorides, *J. Org. Chem.* **53** : 2026-2031.
http://www.thegoodscentscompany.com, consulté le 05/10/2013
- Kabele N. et al., 1995, Etude analytique de *Scorodophloeus zenkeri* Harms (arbre à ail) *R.P.A.* **XI** (1-4) : 121 - 127.
- Koukam, J.C., Zapp, J., Becker, H., 2001, Isolation of new alkylthiosulfides from the essential oil and extracts from the bark of *Scorodophloeus zenkeri* Harms. *Z. Naturforsch.* **56c**: 1003-1007.
- Koukam, J.C., Zapp, J., Becker, H., 2002, Oxygen-containing sulfur-rich compounds from the bark tropical garlic tree *Scorodophloeus zenkeri* Harms, *Phytochemistry* **60** : 403-407.
- Lawrance, B.M., 1998, Progress in essential oils. *Perfum. Flavour.* **13** : 61-71.
- Lawrance, B.M., 1999, Progress in essential oils. *Perfum. Flavour.* **24** : 45-53.
- Malumba, M. et al., 2003, Etude chromatographique de l'huile des graines de *Scorodophloeus zenkeri* Harms, *Revue de médecines et pharmacopées africaines*, Vol 17, pp 35 - 40.
- Matoko F.X., 1995, Effets de la poudre et des extraits de plantes insecticides sur deux insectes de stocks de denrées alimentaires, thèse de doctorat, Dschang, Cameroun, p 139
- Nakamura, Y.K., Matsuo, T., Shimoi, K., Nakamura, Y., Tomita, I., 1996, S-Methyl methanethiosulfonate, bio-antimutagen in homogenates of Cruciferae and Liliaceae vegetables. *Biosci. Biotech. Biochem.* **60**: 1439-1443
- NIST, 2013, Webbook.nist.gov/cgi.
- Olga E.S. KOONA et al. 2007, The use of powder from the stern back of *Scorodophloeus zenkeri* Harms for the prevention of damage to stored beans by *Acanthoscelides obtectus* Say, *Journal of Applied Sciences Research*, Cameroun.
- Ozcan, M.M., Chalchat, J.C., Arslan, D., Ates, A., Unver, A., 2006, Comparative essential oil composition and antifungal effect of bitter fennel (*Foeniculum vulgare* ssp. *Piperitum*) fruit oils obtained during different vegetation. *Journal Medicinal Food*, **9**: 552-561.
- Pengelly, Andrew, 2004, The Constituents of Medicinal Plants, 2nd Ed., CABI Publishing, USA and UK.
Sigma aldrich, Fiche technique, 2013
- Zabeti M., Wan Daud W.M.A., Kheireddine Aroua M., 2009, *Fuel Process. Technol.* **90** : 770-777.