

## ÉTUDE DE LA COMPOSITION DE LA FRACTION VOLATILE DES GRAINES DU FIGUIER DE BARBARIE (*OPUNTIA FICUS INDICA*)

I. El Mannoubi <sup>\*</sup>, S. Barrek, T. Skanji <sup>\*</sup>, H. Zarrouk

*Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-Chimique, -2020 Sidi Thabet, Tunisie*

(Reçu le 17 Octobre 2007, accepté le 22 Avril 2008)

**RESUME :** Les constituants volatils des graines du figuier de barbarie (*Opuntia ficus indica*) d'origine tunisienne ont été concentrés par hydrodistillation, suivie de l'extraction liquide-liquide avec l'hexane, le dichlorométhane et l'éther diéthylique. La composition des extraits a été analysée par CPG et CPG-SMHR. Les trois extraits ont montré une composition chimique variée et différente selon le solvant d'extraction. Quarante trois constituants ont été identifiés dans l'extrait à l'hexane, représentant 84,31 % du concentré avec en majorité le 2-méthoxy-4- vinylphénol (37,61%), 2,3-Dihydrobenzofurane (26,57%) et phényl éthanal (10,88%). Quarante sept constituants ont été identifiés dans l'extrait au dichlorométhane qui a représenté 88,68% du concentré. L'oléamide (27,07%) est le constituant majeur dans le concentré suivi de 4'-hydroxy-2'-méthylacétophénone (16,44%), le phényl éthanal (14,28%) et de 1-propylbenzène (10,03%). Quarante cinq constituants ont été identifiés dans l'extrait à l'éther diéthylique, représentant 93,75% du concentré. L'acide linoléique (41,30%) et 4,6-di-tert-butyl-2 méthylphénol (21,62%) sont les constituants majoritaires de cet extrait.

**Mots clés :** *Opuntia ficus indica*, graines, composés volatils, hydrodistillation, CPG-SMHR

**Abstract:** The volatile constituents of cactus pear seeds (*Opuntia ficus indica*) from Tunisia were concentrated by steam distillation, followed by liquid-liquid extraction with hexane, dichloromethane and diethyl ether. The composition of extracts was analysed by GC and GC-MS. The three extracts showed different chemical compositions varying according to extraction solvent. Forty three constituents were identified in hexanic extract, representing 84,31 % of the concentrate. The major components were 2-methoxy-4-vinyl phenol (37,61%), 2,3-Dihydrobenzofuran (26,57%) and phenyl ethanal (10,88%). Forty seven constituents were identified in the extract with dichloromethane that represented 88,68 % of the concentrate. Oleamide (27,07%) is the major component in the concentrate followed by 4'-Hydroxy-2'-methylacetophenone (16,44%), phenyl ethanal (14,28%) and 1-propylbenzene (10,03%). Forty five constituents were identified in diethyl ether extract, representing 93,75% of the concentrate. Linoleic acid (41,30%) and 4,6-di-tert-butyl-2-methylphenol (21,62%) were the major components.

**Key words:** *Opuntia ficus indica*, seed, volatile compounds, steam distillation, GC-MS.

### INTRODUCTION

Le figuier de barbarie, appartenant à la famille des Cactacées, est un arbre originaire des régions arides et semi-arides du Mexique [1, 2]. Il a été introduit en Afrique du Nord vers le 16<sup>ième</sup> siècle. Le figuier de barbarie pousse partout en Tunisie et les fruits sont consommés uniquement à l'état frais [3, 4]. Dans d'autres pays, les fruits sont également utilisés pour la production des jus, des gelées, des confitures et des boissons alcoolisées. La majorité des produits de transformation utilise le jus alors que les graines sont toujours abandonnées et considérées comme matière de rebut [5].

Plusieurs études ont été menées sur l'huile des graines et l'huile extraite à partir de la pulpe montrant qu'elles sont riches en acides gras poly-insaturés, en stérols et en vitamines [4, 6, 7]. Très peu de travaux se sont intéressés à la caractérisation de l'arôme du fruit du figuier de barbarie [8, 9].

\* correspondantes, e-mail : thouraya.skanji@inrap.rnrt.tn ; inesdior@yahoo.fr

Les travaux de Flath et Takahashi [9] ont permis d'attribuer l'arôme du fruit aux alcools et aldéhydes de longue chaîne (C6-C9). Cependant, aucun travail n'a été réalisé sur la caractérisation des composés volatils des graines. Nous nous sommes intéressés dans cette étude à la caractérisation de la composition de la fraction volatile des graines du figuier de barbarie tunisien.

## MATERIELS ET METHODES

### 1- Matériel végétal

Les fruits du figuier de barbarie (*Opuntia ficus indica*) ont été achetés d'un marché local à Tunis. Ils ont été lavés au laboratoire puis épluchés afin de récupérer la pulpe du fruit. Cette pulpe est parsemée de plusieurs petites graines (pépins) qui sont empilées de façon assez régulière. La cohésion entre les graines est assurée par le mucilage et les fibres contenus dans la pulpe. Pour isoler ces graines, la pulpe est mélangée pendant cinq minutes dans un mixeur. Les graines étant suffisamment dures pour résister à ce mixage sont facilement séparées du jus après un passage à travers un tamis. Par la suite, elles sont lavées abondamment à l'eau puis séchées à température ambiante.

### 2- Préparation des extraits volatils

L'extraction de la fraction volatile des graines a été réalisée par hydrodistillation pendant 4h sur 150g des graines broyées avec un broyeur de type IKA Works (China) suivie d'une extraction liquide-liquide de l'hydrolat en utilisant comme solvant l'hexane, le dichlorométhane et l'éther diéthylique. Les trois extraits obtenus par extraction liquide-liquide après hydrodistillation se présentent sous forme de liquides visqueux de couleur jaune. Les graines du figuier de barbarie ne donnent pas lieu à une huile essentielle mais elles contiennent des substances aromatiques. Le rendement d'extraction de ces substances à partir des graines est très faible (<0,1%). Ceci est attribué au fait que ces substances sont piégées dans une matrice cellulaire dont le pouvoir de rétention complique leur extraction.

### 3- Analyse par CPG

Les analyses ont été réalisées sur un chromatographe Agilent Technologies 6890, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), d'un injecteur diviseur et d'une colonne capillaire HP5, (30 m x 0.32 mm; épaisseur du film 0.25  $\mu$ m). Le gaz vecteur est l'hélium. La température de l'injecteur est de 270°C et celle du détecteur de 250°C. Le programme de température du four consiste en une isotherme à 80°C (1 min) suivie d'une rampe de température à 5°/min jusqu'à 310°C (2 min). L'injection se fait par mode splitless. Le volume injecté est de 1  $\mu$ l.

### 4- Analyse par CPG-SMHR

Les analyses ont été réalisées grâce à un chromatographe Agilent Technologies 6890, doté d'un injecteur automatique et d'une colonne capillaire HP5, (30 m x 0.32 mm; épaisseur du film 0.25  $\mu$ m), couplé à un spectromètre de masse Autospec M-610. Le mode d'ionisation est l'impact électronique à 70 eV, la détection se fait par un analyseur HRMS (High resolution mass spectrometry) de type E-B-E dans la gamme des masses de 50 à 800 Da. Le gaz vecteur est l'hélium avec un débit de 1 ml/min. La programmation de la température est identique à celle utilisée précédemment pour la détection par FID. L'injection se fait en mode splitless. Le volume injecté est de 1  $\mu$ l. Les résultats sont comparés à la bibliothèque des spectres de masse NIST 2002.

### 5- Analyse qualitative et quantitative

Pour chacun des composés, les indices de rétention sont calculés à partir des temps de rétention d'une gamme étalon d'alcane C8-C30 (indice de Kovats) analysés dans les mêmes conditions chromatographiques citées ci-dessus. Le couplage avec la spectrométrie de masse (CPG-

SMHR) nous a permis l'identification des composés. Le calcul des pourcentages relatifs de ces composés a été effectué sur les chromatogrammes obtenus par détection FID.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Le tableau I présente la composition de la fraction volatile des graines en fonction de la nature du solvant d'extraction. Les composés sont énumérés selon leur ordre d'élution sur la colonne HP5.

Pour les trois extraits aromatiques obtenus, nous observons une grande diversité des constituants chimiques appartenant à différentes familles de composés chimiques telles que les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides, les esters, les composés azotés et les dérivés furaniques.

**Tableau I :** Composition chimique des extraits volatils des graines du figuier de barbarie

Composés	IK <sup>a</sup>	Hexane	Dichlorométhane	Éther diéthylique
2-éthylhexanol	1040	1,48	1,31	0,08
diheptyl éther	1042		0,97	0,13
eucalyptole	1046	1,11		
2,3-dihydrobenzofurane	1052	<b>26,57</b>		
phényl éthanal	1055	<b>10,88</b>	<b>14,28</b>	
1-propylbenzène	1058		<b>10,03</b>	
valerophénone	1069			0,05
acétophénone	1074			0,15
méthyl benzoylformate	1075		0,24	
2-méthoxyphénol	1089	2,09	0,04	
o-méthoxyphényl acétate	1097		0,08	
6-méthyltridécane	1098			0,04
nonanal	1102			0,12
thujone	1104	0,50		
2,6-diméthylcyclohexanol	1109		0,78	
phényl éthanol	1112	0,55	0,75	
acide 2-éthylhexanoïque	1119			0,09
camphre	1141	1,18		
2-indanone	1152	0,57		
3-phénylprop-2-éanal	1159		1,31	
bornéol	1163	1,41	0,67	
acide octanoïque	1174			0,04
terpinén-4-ol	1175		0,18	
m-méthylacétophénone	1182		0,13	
$\alpha$ -terpinéol	1187	1,51		
2,2'-dibutoxyéthyl ether	1190		3,40	
non identifié	1206		0,04	
verbénone	1209	0,36	1,29	
benzothiazole	1221	1,91	2,68	0,25
2,5-diméthylhex-3-ényl formate	1228	0,42		
non identifié	1243	0,17		
2-propylpiperidine	1251			0,03
non identifié	1254	0,08		
2-butyl cyclohexanone	1262	0,13		

Composés	IK <sup>a</sup>	Hexane	Dichlorométhane	Éther diéthylique
non identifié	1267	0,33		
acide nonanoïque	1273			0,15
acétate de bornyle	1284	0,14		
n-cyclohexylacétamide	1288			0,08
indolizine	1291	0,33		
thymol	1300	1,85		
2-méthoxy-4- vinylphénol	1311	<b>37,61</b>		
4'-hydroxy-2'-méthylacétophénone	1313		<b>16,44</b>	
non identifié	1339	0,50		
1,4-diéthoxybenzène	1344		0,60	
acide 2-méthyl-2,2-diméthyl-1-(2-hydroxy-1-méthyléthyl) propyl ester propanoïque	1349	0,31	0,41	
N,N-dibutylacétamide	1353			0,02
eugénol	1355	0,78	0,19	
γ-décalactone	1359	0,31	0,47	
3,5,5-triméthylhexan-1-ol	1366	0,27		
2-(2-butoxyéthoxy) acétate d'éthyle	1367		0,29	
2-éthyl-3-hydroxyhexyl 2-méthylpropanoate	1370	0,38		
acide 2-méthyl-, 2-éthyl-3-hydroxyhexyl ester propanoïque	1371		0,69	
2,6,10,14-tétraméthylpentadécane	1373	0,26		
non identifié	1380	0,10		
non identifié	1395	0,67		
vanilline	1396		3,18	
γ-cadinène	1425		0,07	
Ester méthylique de l'acide 9-oxo-nonanoïque,	1431		0,30	
2-tert-butyl-4-isopropylphénol	1437			0,29
2-allyl-6-méthoxyphénol	1446	1,02		
6,10-diméthylundéca-5,9-diène-2-one	1450		0,49	0,04
4-phénylpyridine	1454	0,13		
di-tert-butylbenzoquinone	1462			0,65
non identifié	1474			2,77
β-cubébène	1476		0,52	
β-ionone	1482		0,18	
non identifié	1488			0,07
non identifié	1491		0,03	
4,6-di-tert-butyl-2-méthylphénol	1508	0,29	0,90	<b>21,62</b>

Composés	IK <sup>a</sup>	Hexane	Dichlorométhane	Éther diéthylique
2,2-diméthyl-5-propylcyclohexane-1,3-dione	1514	0,36	0,38	
4-méthoxy-2-t-butylphénol	1520	0,67		
non identifié	1522		0,75	
dibutyl maléate	1535		0,18	
1-(2,4,6-trihydroxyphényl)butanone	1549		0,09	
non identifié	1554		0,08	
7-méthoxy-1-tetralone	1564	0,12		
acide laurique	1569			0,99
spathuléol	1571		0,07	
6,10-diméthyl, 3,5,9-undécatrién-2-one	1581		0,08	
globulol	1586	0,42		
acide 2-méthyl-, 1-(1,1-diméthyléthyl)-2-méthyl-1,3-propanediyl ester propanoïque	1593		1,43	2,90
phytane	1596	0,35		1,38
benzophénone	1620	0,15	0,22	
non identifié	1630	0,19		
T-muurolol	1635		0,17	
1-cyclohexyldécane	1648			0,17
$\alpha$ -cadinol	1648		0,32	
benzestrol	1691			0,68
4-tert-octylphénol	1700			0,32
4-nonylphénol	1717			0,27
2,6-diisopropylnaphthalène	1722			0,01
6-phényldodécane	1723	0,02		
5-phényldodécane	1729	0,02		
4-phényleicosane	1740	0,06		
3,3',5,5'-tétraméthylbiphényle	1743			0,65
hexoestrol	1746			0,06
2,6-di-tert-butyl-4-éthylphénol	1753			3,76
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldéhyde	1757	0,37	0,67	
benzoate d'octan-2-yle	1777			0,04
icosanol	1787		0,10	
2,6,10,15-tétraméthylheptadécane	1793		0,43	
tétradécanamide	1815		0,02	
2,4,6-tri-t-butylphénol	1821			1,79
hexahydrofarnesyl acétone	1839			0,16
non identifié	1886			0,18
2-phényltridécane	1900	0,01		
non identifié	1913	0,07		
hexadécanoate de méthyle	1921			0,49
isopropyl palmitate	2019	0,21		

Composés	IK <sup>a</sup>	Hexane	Dichlorométhane	Éther diéthylique
13-epimanol	2044	0,03		
non identifié	2076		0,45	
linoléate de méthyle	2087		1,99	0,62
isostéarate de méthyle	2120		0,21	
δ-tétradécalactone	2125			0,81
acide linoléique	2155			<b>41,30</b>
hexadécanamide	2169		1,92	
butyl palmitate	2180			4,35
acétate d'octadécyle	2204			2,02
non identifié	2289		0,38	
oléamide	2351	0,14	<b>27,07</b>	0,20
stéarate de butyle	2379			1,04
3-(4,8,12-triméthyltridécyl)furane	2576			4,21
erucylamide	2762			1,44
2-éthylhexyl sébacate	2795			2,28
squalène	2813	0,59		0,79
p,p'-dioctyldiphénylamine	2921			0,23
n-triacontane	3000			0,16

<sup>a</sup>: indice de kovats relatif aux n-alcanes C8-C30 sur colonne HP5

### Composition de l'extrait à l'hexane

Dans l'extrait à l'hexane, quarante trois composés ont été identifiés et représentent un pourcentage d'identification de 84,31%. L'extrait est constitué d'alcools, (49,98% principalement des alcools phénoliques), des composés oxygénés (27,68%), des aldéhydes et des cétones (14,93%), des composés azotés (2,51%), des hydrocarbures (1,31%), des esters (1,08%) et des acides (0,38%). Les alcools présentent la fraction majeure de l'extrait, avec le 2-méthoxy-4-phénol vinyle comme composé prépondérant (37,61%). Le second constituant majeur est le 2,3-dihydrobenzofuran (26,69%), suivi du phényl éthanal (10,88%). Les composés terpéniques (monoterpènes et monoterpènes oxygénés) sont présents en quantité importante (9,65%).

### Composition de l'extrait au dichlorométhane

Dans l'extrait au dichlorométhane, quarante sept composés ont été identifiés et représentent un pourcentage d'identification de 88,68%. Les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) comme la verbénone, la gamma-décalactone, la benzophénone, la vanilline et les composés azotés présentent les familles majoritaires avec 39,12% et 31,73% respectivement. On note la présence des hydrocarbures (11,05%), des alcools comme le 2-éthylhexanol, le bornéol, l'eugénol, l'alpha-cadinol (5,48%), les composés oxygénés (4,97%), les esters (3,29%), et les acides (2,53%). L'oléamide (27,07%) est le constituant majeur suivi du 4'-hydroxy-2'-méthylacétophénone (16,44%), du phényl éthanal (14,28%) et du 1-propylbenzène (10,03%). La vanilline est détectée avec un taux de 3,18% et le benzothiazole (2,68%). Les composés terpéniques sont présents en faibles proportions (2,91%) et sont présentés essentiellement par le bornéol, le β-cubébène et le terpinén-4-ol.

### Composition de l'extrait à l'éther diéthylique

Quarante cinq composés ont été identifiés représentant 93,75% de l'extrait : des acides (C8-C18), des alcools (2-éthylhexanol, hexoestrol), des esters, des composés carbonylés (nonanal,

acétophénone; valerophénone), des hydrocarbures (squalène, 2,6-diisopropylnaphthalène), des oxydes et composés azotés (benzothiazole, oléamide).

Les acides (45,47%) représentent la fraction majoritaire suivie des alcools essentiellement phénoliques (29,01%) et des esters (10,84%). Les composés oxygénés, les hydrocarbures, les composés azotés et carbonylés sont détectés à des teneurs faibles (4,34%, 3,23%, 2,25% et 1,95% respectivement). L'acide linoléique (41,30%) est le composé majeur suivi du 4,6-di-tert-butyl-2 méthylphénol (21,62%). L'absence des composés terpéniques et la présence des acides en fortes proportions caractérisent cet extrait.

## CONCLUSION

L'analyse chromatographique des trois extraits nous a permis d'identifier un profil complexe de la fraction volatile obtenue à partir des graines du figuier de barbarie. En effet, les molécules détectées sont nombreuses et appartiennent à plusieurs familles de composés chimiques dont les propriétés physico-chimiques sont différentes principalement: alcools, acides, aldéhydes et cétones, composés azotés et oxygénés. Les alcools présentent la fraction majeure de l'extrait hexanique alors que les aldéhydes et les cétones sont dominants dans l'extrait au dichlorométhane. Le pourcentage des acides est relativement élevé dans l'extrait à l'éther. Même si certains composés sont présents dans les trois extraits tels que le 2-éthylhexanol, benzothiazole, et le squalène, d'autres sont spécifiques et ne sont identifiés que dans l'un ou l'autre des extraits. C'est le cas des composés terpéniques présents uniquement dans les extraits à l'hexane en quantités considérables ainsi que dans l'extrait au dichlorométhane. Il en est de même pour les acides qui sont présents dans l'extrait à l'éther diéthylique et absents dans les extraits apolaires. L'oléamide est un constituant caractéristique (26,69%) de l'extrait au dichlorométhane. La vanilline qui est un arôme ayant une note de pêche est présente uniquement dans l'extrait au dichlorométhane avec une teneur relativement importante (3,18%).

Il serait intéressant d'attribuer par la suite, parmi les dizaines de composés identifiés, ceux qui confèrent à l'arôme des graines du figuier de barbarie sa typicité. La caractérisation sensorielle des composés volatils isolés par CPG-Olfactométrie serait une alternative intéressante.

## REFERENCES

- [1] R. Lamghari El Kossori, C. Villaume, E. El Boustani, Y. Sauvaire, L. Méjean, *Plant Foods for Human Nutrition*, **1998**, *52*, 263–270.
- [2] M. Labra, F. Grassi, M. Bardini, S. Imazio, A. Guiggi, S. Citterio, E. Banfi, S. Sgorbati, *Plant Science*, **2003**, *165*, 1129-1136.
- [3] G. Pottier- Alapetite, *Flore de la Tunisie Angiospermes- Dicotylédones Apétales Dialypétales*, Imprimerie Officielle de la République Tunisienne, **1981**, p. 531.
- [4] M. Ennouri, B. Evelyne, M. Laurence, H. Attia, *Food Chemistry*, **2005**, *93*, 431–437.
- [5] C. Saenz, *Journal of Arid Environment*, **2000**, *46*, 209–225.
- [6] M. F. Ramadan, J. T. Morsel, *Food Chemistry*, **2003**, *82*, 339–345.
- [7] Y. Coskuner, A. Tekin, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **2003**, *83*, 846–849.
- [8] B. Weckerle, R. Bastl-Borrmann, E. Richling, Katja Hör, C. Ruff, P. Schreier, *Flavour Fragr. J.*, **2001**, *16*, 360–363.
- [9] R. A. Flath, J. M. Takahashi, *J. Agric. Food Chem.*, **1978**, *26*, 835-837.