

Recherche et identification de la dulcine dans les denrées alimentaires par chromatographie sur papier

Autor(en): **Deshusses, J. / Desbaumes, P.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **47 (1956)**

Heft 4

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983969>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Recherche et identification de la dulcine dans les denrées alimentaires par chromatographie sur papier

Par *J. Deshusses* et *P. Desbaumes*

(Laboratoire cantonal de chimie - Genève)

La recherche de la dulcine (p-éthoxyphénylurée) ajoutée frauduleusement aux denrées alimentaires n'a qu'une minime importance car les falsificateurs ont toujours utilisé la saccharine de préférence à la dulcine en raison de son pouvoir édulcorant plus élevé. Cela explique peut-être le peu de travaux qui ont paru sur les méthodes de recherche de la dulcine dans les denrées alimentaires.

C'est ainsi que le Manuel suisse des denrées alimentaires ne signale une méthode d'extraction, d'ailleurs trop brièvement décrite, que pour les vins.

Jorissen ²⁾ utilise le procédé de Morpurgo pour extraire la dulcine des boissons. Ces denrées, additionnées de carbonate de plomb, sont évaporées jusqu'à consistance sirupeuse. Le sirop est ensuite repris par de l'alcool. La dulcine est extraite du résidu de la distillation de l'alcool par de l'éther.

Cette méthode est celle que *Blarez* ³⁾, *Ribéreau-Gayon* et *Peynaud* ⁴⁾ *Jaulmes* ⁵⁾ préconisent pour la recherche de la dulcine dans les vins.

La méthode officielle en Italie est décrite par *Garoglio* ⁶⁾:

250 à 500 ml de vin sont évaporés sur un bain-marie pour réduire de moitié le volume du liquide. Le vin est alors déféqué au moyen d'acide phosphorique et d'acétate de plomb. Après élimination de l'excès de plomb, le volume du liquide est porté à 250 ml. Une partie aliquote (200 ml) du filtrat est évaporée de façon à obtenir un volume de 60 à 70 ml. La dulcine est extraite du filtrat, rendu acide par de l'acide phosphorique, au moyen d'un mélange d'éther et de benzène (I- I). Le solvant, séparé de la phase aqueuse, est d'abord lavé avec un peu d'eau puis filtré. La dulcine est finalement obtenue à l'état cristallin par distillation du solvant le plus volatil puis par évaporation du benzène sur un bain-marie.

Camilla et *Pertusi* ⁷⁾ ont proposé de séparer les édulcorants artificiels des denrées solides par de l'eau de baryte à 2 %. L'extrait barytique est additionné d'acide sulfurique ou phosphorique. Après filtration, la dulcine est extraite de la solution acide par un mélange d'éther et de benzène. La dulcine est obtenue cristallisée par évaporation du solvant.

Fischer ⁸⁾ procède d'abord à une extraction par de l'éther. Après évaporation de ce solvant, le résidu est repris par de l'eau alcaline qui solubilise les corps acides (acides benzoïque, salicylique etc.) et laisse la dulcine insoluble. La dulcine est ensuite extraite par de l'éther; le résidu de l'évaporation de l'éther est soumis à une micro sublimation. Les cristaux sont examinés au microscope polarisant et le micro point de fusion est ensuite déterminé.

*Reif*⁹⁾ propose la méthode suivante pour la recherche de la dulcine dans les jus de fruits: 50 g de jus, additionnés de 20 ml d'acide acétique glacial, sont déféqués au moyen de 10 ml de sous-acétate de plomb à 20 %. Après un repos d'une heure, le liquide est filtré, l'excès de plomb est éliminé par addition d'une solution de sulfate et de phosphate de sodium puis filtré. Le filtrat rendu alcalin par de la soude caustique est agité avec de l'ester acétique, l'ester est distillé. Le résidu de la distillation est repris par 15 ml d'eau chaude. Après filtration, la solution aqueuse est évaporée à sec.

*Eeckhaut*¹⁰⁾ extrait la dulcine des boissons (vins bières, limonades) préalablement déféquées par du sous-acétate de plomb au moyen d'acétate d'éthyle. Le solvant séché avec du sulfate de sodium anhydre est ensuite additionné d'acide nitrique ($d=1,4$). Une coloration jaune du solvant indique la présence de dulcine.

Nous nous sommes efforcés de mettre au point un procédé rapide d'extraction de la dulcine en partant d'une faible quantité de substance et d'identifier la dulcine par chromatographie sur papier en utilisant un révélateur plus sensible et, surtout, plus spécifique que l'acide nitrique.

Extraction de la dulcine des denrées alimentaires

Principe de la méthode

La dulcine est extraite des denrées alimentaires liquides, préalablement déféquées au moyen du réactif de Carrez, par de l'ester acétique.

Pour les denrées solides, la dulcine est d'abord solubilisée dans de l'eau puis extraite de la solution aqueuse déféquée au moyen du réactif de Carrez par de l'ester acétique. L'ester est distillé. Le résidu de la distillation purifié est soumis à une chromatographie sur papier. La tache formée par la dulcine est révélée au moyen d'une solution chlorhydrique de p-diméthylaminobenzaldéhyde.

Réactifs

Réactif de Carrez. Solution I: dissoudre 150 g de ferrocyanure de potassium ($K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$) dans 1 l d'eau distillée.

Solution 2: dissoudre 300 g d'acétate de zinc ($Zn(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$) dans 1 l d'eau distillée.

NaOH-n

Ester acétique

Sulfate de sodium anhydre

Charbon adsorbant Merck

Vins, Bières, vermouths, apéritifs

Évaporer dans une capsule de porcelaine sur un bain-marie, 25 à 50 ml de liquide de façon à réduire le volume de moitié. Après refroidissement, ramener le liquide au volume primitif avec de l'eau distillée. Déféquage la solution au

moyen du réactif de Carrez (3 ml de la solution 1 et 3 ml de la solution 2). Centrifuger pour séparer le précipité, décanté la solution claire dans un entonnoir à séparation, la rendre alcaline par addition de soude caustique. Ajouter un volume d'ester acétique égal à la solution aqueuse, secouer l'appareil puis, après repos, séparer l'ester acétique. Répéter une fois cette opération.

Ajouter du sulfate de sodium anhydre aux deux fractions réunies d'ester. Décanté l'ester dans un erlenmeyer, distiller l'ester.

Reprendre le résidu par 15 ml d'eau chaude, ajouter après refroidissement une petite pointe de couteau de charbon adsorbant, filtrer en recueillant le filtrat dans un entonnoir à séparation. Extraire la dulcine en secouant la solution aqueuse avec un volume égal d'ester acétique. Répéter une fois cette opération. Sécher l'ester acétique avec du sulfate de sodium anhydre.

Décanté l'ester dans un petit erlenmeyer, distiller l'ester.

Si l'on n'observe pas de cristaux dans le résidu de la distillation, dissoudre ce résidu dans 0,2 ml d'alcool à 96°, dans le cas contraire, dissoudre le résidu dans 0,3 à 0,5 ml d'alcool selon l'importance du résidu cristallin. La solution alcoolique est prête pour la chromatographie.

Jus de fruits, limonades et autres boissons non alcooliques

Prendre 25 à 50 ml de liquide (éventuellement chauffer le liquide sur un bain-marie pour chasser le gaz carbonique), le déféquer au moyen du réactif de Carrez (3 ml de la solution 1 et 3 ml de la solution 2). Centrifuger et décanté le liquide clair dans un entonnoir à séparation, rendre le liquide alcalin par addition de soude caustique. Poursuivre l'analyse comme dans le cas des vins.

Confitures, compôtes de fruits

Ajouter 100 ml d'eau à 25 g de produit. Chauffer légèrement sur un bain-marie en agitant la masse de temps en temps. Laisser refroidir puis déféquer au moyen du réactif de Carrez (3 ml de la solution 1 et 3 ml de la solution 2). Centrifuger, décanté le liquide clair dans un entonnoir à séparation, rendre le liquide alcalin par addition de soude caustique. Poursuivre l'analyse comme dans le cas des vins.

Poudres pour glaces, pour crèmes, pour flans

Ajouter 50 ml d'eau à 10 g de produit pulvérulent, brasser pour faire fondre la poudre, chauffer légèrement la solution sur un bain-marie. Après refroidissement, déféquer la solution au moyen du réactif de Carrez (3 ml de la solution 1 et 3 ml de la solution 2). Centrifuger, rendre le liquide alcalin par addition de soude caustique, centrifuger à nouveau s'il s'est formé un précipité, décanté la solution claire dans un entonnoir à séparation, poursuivre l'analyse comme dans le cas des vins.

Glaces

Ajouter 50 ml d'eau à 50 g de glace. Laisser fondre la glace, brasser pour homogénéiser la masse puis déféquer au moyen du réactif de Carrez (3 ml de la solution 1 et 3 ml de la solution 2). Centrifuger puis décanté le liquide clair dans un entonnoir à séparation, rendre le liquide alcalin par addition de soude caustique, poursuivre l'analyse comme dans le cas des vins.

Crèmes glacées, yogourts

Ajouter 100 ml d'eau à 50 g de produit. Homogénéiser la masse puis déféquer au moyen du réactif de Carrez (3 ml de la solution 1 et 3 ml de la solution 2). Centrifuger, décanté le liquide clair dans un entonnoir à séparation rendre le liquide alcalin par addition de soude caustique, poursuivre l'analyse comme dans le cas des vins.

Produits de boulangerie

Ajouter 150 ml d'eau à 25 g de produit réduit en poudre. Chauffer légèrement la solution sur un bain-marie en agitant la masse de temps en temps. Laisser refroidir puis déféquer au moyen du réactif de Carrez (2 ml de la solution 1 et 2 ml de la solution 2). Centrifuger, décanté le liquide dans un entonnoir à séparation, rendre le liquide alcalin par addition de soude caustique, poursuivre l'analyse comme dans le cas des vins.

Chocolats

Ajouter 150 ml d'eau à 25 g de produit réduit en poudre. Chauffer légèrement la solution sur un bain-marie en agitant la masse de temps en temps. Laisser refroidir puis déféquer au moyen du réactif de Carrez (3 ml de la solution 1 et 3 ml de la solution 2). Centrifuger puis décanté le liquide dans un entonnoir à séparation, rendre le liquide alcalin par addition de soude caustique, poursuivre l'analyse comme dans le cas des vins.

Identification de la dulcine par chromatographie sur papier

Méthode

La méthode choisie est la chromatographie sur papier par voie ascendante.

Papier

Papier Whatmann N° 1. Les feuilles sont roulées en cylindres selon la technique usuelle.

Solvant

Ammoniaque à 2 % saturée de méthylisobutylcétone de la Maison Shell.

Durée de l'expérience

L'expérience est terminée lorsque le front du liquide atteint une hauteur de 17 cm soit après 2¹/₂ à 3 heures selon la température du laboratoire.

Révélateur

Solution de p-diméthylaminobenzaldéhyde à 1 % dans de l'acide chlorhydrique normal.

Indice Rf

L'indice Rf de la dulcine est de $0,72 \pm 0,02$.

Sensibilité

Un microgramme de dulcine peut être encore facilement mis en évidence. Par la méthode que nous venons d'exposer, on peut aisément identifier la dulcine dans du vin ou de la bière contenant 4 à 5 milligrammes de dulcine par litre.

Mode opératoire

A 3 cm du bord inférieur de la feuille de papier, déposer les solutions alcooliques de dulcine obtenues comme il a été dit plus haut en une série de taches distantes de 3 cm les unes des autres et de 5 mm de diamètre. Chaque tache ne doit pas contenir plus de 10 microgrammes de dulcine. Rouler la feuille en cylindre puis la mettre selon la technique habituelle dans le solvant contenu dans un appareil se fermant hermétiquement. Retirer le cylindre de papier lorsque le front du liquide atteint 17 cm de hauteur. Sécher la feuille dans un courant d'air chaud. Pulvériser le révélateur sur la feuille de papier filtre; laisser sécher. La dulcine apparaît sous forme d'une tache ronde de couleur jaune.

Résumé

Les auteurs décrivent une méthode de recherche et d'identification de la dulcine dans les denrées alimentaires. Pour chaque catégorie d'aliment (vins, bières, jus de fruits, limonades, biscuits, chocolats etc.), le mode opératoire de l'extraction est décrit.

Les auteurs ont utilisé la chromatographie sur papier pour identifier la dulcine. Le solvant utilisé est une solution d'ammoniaque à 2 % saturée de méthylisobutylcétone. La dulcine est révélée au moyen d'une solution chlorhydrique de p-diméthylaminobenzaldéhyde à 1 %.

On peut aisément par la méthode décrite isoler et identifier la dulcine dans une boisson contenant 4 à 5 milligrammes de dulcine par litre.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zum Nachweis und zur Identifizierung von Dulcin in Lebensmitteln beschrieben. Für eine Reihe von Nahrungsmittel-Kategorien wie Weine, Bier, Fruchtsäfte, Limonaden, Biscuits, Schokoladen usw. werden Arbeitsvorschriften für die Extraktion gegeben.

Die Identifizierung von Dulcin geschieht mit Hilfe der Papierchromatographie. Als Laufmittel dient eine mit Methylisobutylketon gesättigte 2 %ige Ammoniaklösung. Das Dulcin wird dann durch eine 1 %ige salzsaure Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd sichtbar gemacht.

Mit der hier beschriebenen Methode gelingt es ohne weiteres, aus einem Getränk mit einem Dulcingehalt von 4-5 mg/L den Süsstoff auszu ziehen und zu identifizieren.

Summary

Description of procedures for the isolation of dulcine from various foodstuffs. The identification of this substance is made by paper chromatography.

The sensibility of the method is such that the presence of 4-5 mg of dulcine per liter of a beverage can safely be detected.

Bibliographie

- 1) Manuel suisse des denrées alimentaires, 4^{ème} édition, p. 319.
- 2) *Jorissen*, Annales de chimie analytique, 1896, p. 121.
- 3) *Blarez*, Vins et spiritueux, 1916, p. 345.
- 4) *Ribéreau-Gayon et Peynaud*, Analyse et contrôle des vins, 1947, p. 597.
- 5) *Jaulmes*, Analyse des vins, 2^{ème} édition 1951, p. 462.
- 6) *Garoglio*, Nuovo trattato di enologia, 1953, vol. 3, p. 1165.
- 7) *Camilla et Pertusi*, ref. in Z. U. L. **24**, 248 (1912).
- 8) *Fischer*, Z. U. L. **67**, p. 161 (1934).
- 9) *Reif*, Z. U. L., **47**, p. 238 (1924).
- 10) *Eeckhaut*, Fermentatio 1955, N^o 2, p. 86.