

# Dosage de l'ortho-phénylphénol dans les fruits

Autor(en): **Vogel, J. / Deshusses, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **54 (1963)**

Heft 4

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982738>

## **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.

- 17 *Fiehe J.*: ZUL **61**, 420 (1931) ebenda **63**, 329 (1932).  
 18 *Braunsdorf K.*: ZUL **64**, 555 (1932).  
 19 *Maurizio A.*: Insects sociaux (Paris) **4**, 225—243 (1957), ebenda **8**, 125—175 (1961), ebenda **9**, 39—72 (1962).  
 20 *Nelson E. K.*: Ind. engin. Chem. **22**, 448 (1930) Referat in ZUL **72**, 588 (1936).  
 21 *Lothrop R. E.*: Ind. a. Eng. Chem. Analyt. Ed. **4**, 395 (1932). Referat in ZUL **73**, 585 (1937).  
 22 *Deshusses J.* und *Gabbai A.*: diese Mitt. **53**, 408 (1962).

## Dosage de l'ortho-phénylphénol dans les fruits

par *J. Vogel* et *J. Deshusses*

(Laboratoire cantonal de chimie, Genève)

Pour réduire les pertes causées par les moisissures durant le stockage et le transport des agrumes, on préconise actuellement de traiter les fruits, après leur récolte, par des anticryptogamiques tels que l'acide borique, le diphényle ou l'ortho-phénylphénol.

Alors que le diphényle dégage une odeur, assez forte et caractéristique, qui éveille immédiatement chez les consommateurs une méfiance à l'égard de fruits traités par un produit chimique, l'ortho-phénylphénol a l'avantage d'être stable et inodore, ce qui explique que dans les pays producteurs d'agrumes, l'ortho-phénylphénol tend de plus en plus à éliminer l'usage du diphényle dans les traitements des fruits par un agent conservateur.

Le contrôle des oranges, des citrons, des mandarines et des grape-fruits devient donc une nécessité pour déterminer leur teneur en ortho-phénylphénol bien que dans notre pays, aucune teneur-limite n'ait encore été fixée, l'emploi de l'ortho-phénylphénol n'étant pas autorisé. Rappelons qu'aux Etats-Unis, d'autres fruits que les agrumes peuvent être traités à l'ortho-phénylphénol et que les quantités-limites en ortho-phénylphénol sont les suivantes<sup>1</sup>:

<i>Fruits</i>	<i>ppm</i>
Agrumes	10
Ananas	10
Pommes et poires	25
Pêches	20
Cerises	5

## Dosage de l'ortho-phénylphénol

### *Choix de la méthode*

Différentes méthodes de dosage de l'ortho-phénylphénol ont été proposées pour doser les restes de ce produit fixé sur les fruits.

La distillation simple a été utilisée<sup>2</sup> mais la plupart des auteurs séparent l'ortho-phénylphénol par entraînement à la vapeur d'eau. L'extraction directe au moyen de cyclohexane ou d'une solution alcaline peut être utilisée mais de nombreuses interférences sont alors possibles si bien que l'application de cette extraction directe ne peut être que limitée à certains cas précis.

La distillation est faite tantôt en milieu acide<sup>3</sup>, tantôt en milieu voisin de la neutralité<sup>4</sup>. *Leinbach* et collaborateurs ont montré l'importance de ce point sur le rendement de la séparation.

La mise en évidence de l'o-phénylphénol dans le distillat est faite directement par réaction avec la 2,6-dibromoquinone-4-chlorimide<sup>4</sup>, la 4-aminoantipyrine en présence de ferrocyanure de potassium<sup>5</sup>, le «brentamine fast red G. G.» ou le sulfate de titane<sup>6</sup>.

On a également utilisé la détermination spectrophotométrique dans l'ultra-violet en opérant à deux longueurs d'ondes pour mettre en évidence les interférences. On a mis également à profit le fait que l'ortho-phénylphénol en solution alcoolique alcaline, présente une forte fluorescence bleue violette, une comparaison avec une série de solutions-étalons permet une appréciation semi-quantitative.

### *Principe de la méthode adoptée*

L'ortho-phénylphénol est séparé des fruits par un entraînement à la vapeur d'eau; il est extrait du distillat, après acidification, par le cyclohexane d'où il est réextrait au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium à 3 ‰.

Après neutralisation de la solution alcaline, l'ortho-phénylphénol est mis en évidence par réaction avec la 2,6-dibromoquinone-4-chlorimide en milieu tamponné. Il se développe une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la quantité d'ortho-phénylphénol présente: une mesure spectrophotométrique à la longueur d'onde 619 m $\mu$  permet de doser l'ortho-phénylphénol.

### *Réactifs*

carbonate de calcium précipité  
anti-mousse (anti-mousse 424 de Rhône-Poulenc)  
acide chlorhydrique concentré  
acide chlorhydrique 1 - n  
solution d'hydroxyde de sodium à 3 ‰  
cyclohexane purum, P.E. 79-81°

Solution-tampon pH 9,6. Dissoudre 15 gr de tétraborate de sodium anhydre (ou 28,4 gr du décahydrate) dans 900 ml d'eau distillée chaude. Ajouter 3,3 à 3,4 gr d'hydroxyde de sodium sous forme de solution concentrée. Amener la so-

lution à 1000 ml au moyen d'eau distillée. Diluer 5 ml de cette solution à 100 ml avec l'eau distillée; le pH de la solution doit être de 9,6. Si le pH varie de plus de 0,1 unité, ajuster le pH à 9,6.

Solution de sulfate de cuivre. Dissoudre 50 mg de sulfate de cuivre ( $\text{Cu SO}_4 \cdot \text{SH}_2\text{O}$ ) dans de l'eau distillée. Amener le volume à 1,000 ml.

Solution de 2,6-dibromoquinone-4-chlorimide. Dissoudre 16 mg dans 100 ml d'éthanol à 95 %. Conserver la solution dans un frigorigère, elle est stable durant quelques jours.

### *Appareils*

Appareil à distiller dans un courant de vapeur d'eau, rôdé, en pyrex, avec ballon de 500 ml.

Spectrophotomètre Zeiss, modèle M4 Q II.

### *Mode opératoire*

- 1) Détacher la pelure du fruit, la couper en petits fragments à l'aide de ciseaux. Peser une quantité d'environ 50 gr, introduire la prise dans le ballon rôdé de l'appareil à distiller, ajouter 5 gr de carbonate de calcium, 100 à 120 ml d'eau distillée contenant 3-4 gouttes du produit anti-mousse. Distiller dans un courant de vapeur d'eau jusqu'à obtention de 200 ml de distillat.
- 2) Verser le distillat dans une ampoule à décanter de 500 ml, ajouter 10 ml HCl 1 - n; extraire le phénylphénol avec 5 portions successives de 20 ml de cyclohexane.
- 3) Réunir les 5 portions de cyclohexane, introduire le cyclohexane dans une ampoule à décanter de 250 ml; éliminer la phase aqueuse éventuellement présente. Extraire le phénylphénol avec 5 portions successives de 20 ml d'hydroxyde de sodium à 3 %. Réunir les 5 portions d'hydroxyde de sodium, neutraliser la solution par de l'acide chlorhydrique concentré (ce qui nécessite 6 ml d'acide concentré environ).
- 4) Introduire la solution dans un ballon jaugé de 200 ml. Ajouter 20 ml de la solution-tampon pH 9,6, 2 ml de la solution de sulfate de cuivre, puis 10 ml de la solution de 2,6-dibromoquinone-4-chlorimide. Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée; laisser reposer à l'obscurité durant 30 minutes pour laisser à la coloration le temps de se développer.
- 5) Procéder à la mesure spectrophotométrique par rapport à un témoin contenant les réactifs. Le témoin présente une légère coloration rose. Le maximum de l'absorption du composé est situé à 619 m $\mu$ .

### *Étalonnage*

Si les dosages à effectuer portent sur une série d'échantillons de même nature, établir la courbe d'étalonnage dans les mêmes conditions de travail que celles décrites plus haut.

Si les dosages ne se font qu'occasionnellement, utiliser la méthode de l'étalonnage interne, une partie aliquote du distillat recevant une adjonction connue d'*o*-phénylphénol.

#### *Remarques*

Dans le premier cas, on fait intervenir un facteur correctif moyen qui tient compte des pertes, l'expérience nous a montré que dans les conditions expérimentales choisies, la récupération de l'*ortho*-phénylphénol est de 85 % environ, cela est dû, en particulier, au coefficient de partage relativement peu favorable entre le cyclohexane et la solution alcaline.

Dans le second cas, les pertes pouvant survenir au cours de la distillation ne sont pas comprises dans cet étalonnage, mais l'erreur reste faible.

#### *Chromatographie sur couche mince*

La 2,6-dibromoquinone-4-chlorimide n'est pas un réactif spécifique pour la recherche de l'*o*-phénylphénol, d'autres phénols donnant une coloration proche de celle que développe l'*o*-phénylphénol. C'est ainsi que dans des mandarines, d'origine sicilienne, ou des pommes, nous avons constaté la présence de substances à caractère phénolique se comportant au cours de l'analyse, de la même façon que l'*ortho*-phénylphénol, mais donnant au contact du réactif, une coloration légèrement différente; en présence de ces substances, le dosage colorimétrique, tel qu'il a été établi devient impossible du fait de l'interférence ainsi produite.

La chromatographie sur couche mince permet de distinguer l'*ortho*-phénylphénol de ces substances, du même coup de savoir si le fruit contient ou non de l'*ortho*-phénylphénol.

#### *Plaques de verre*

Nos plaques de verre mesurent  $9,5 \times 17,5$  cm. L'une des faces est recouverte d'une couche de Kieselgel G, d'une épaisseur de 0,25 mm, au moyen de l'appareil Camag. Après séchage à l'air, elles sont activées par chauffage à  $130^\circ$  pendant 1 heure.

#### *Eluant*

Chlorure de méthylène contenant 6 % d'éthanol.

#### *Mode opératoire*

Evaporer à sec la solution provenant de la détermination colorimétrique dans un évaporateur rotatif sous vide (appareil Büchi). Maintenir le bain-marie à  $50^\circ$ – $60^\circ$ . Reprendre le résidu, assez abondant du fait de la présence de chlorure de sodium provenant de la séparation, à plusieurs reprises par de l'éthanol à 95 %.

Transvaser la solution éthanolique dans un ballon de 50 ml, évaporer le solvant, reprendre le résidu par 1 ml d'éthanol; chromatographier selon la technique usuelle. Le  $R_f$  de l'*ortho*-phénylphénol est de 0,67–0,70.

### Remarques

Nous donnons la liste des produits que nous avons essayés en vue d'identifier ces substances qui perturbaient le dosage et qui se distinguent de l'ortho-phénylphénol sans erreur possible:

p-phénylphénol, 2 chloro-4-phénylphénol, 4 + 6 chloro-2-phénylphénol, 2,2 dihydroxydiphényle, o-cyclohexylphénol, dinitro-cyclohexylphénol, acide p-hydroxybenzoïque, p-hydroxybenzoate de propyle, acide salicylique, acide caféique, acide chlorogénique, acide gallique, phloroglucine, pyrocatechine, vanilline, héliotropine, quercétine, 2,2'-dihydroxy-5,5'-dichlorodiphénylméthane, 2,2'-dihydroxy-3,5, 3', 5', 6,6'-hexachlorodiphénylméthane.

Cependant, la meilleure méthode pour isoler l'ortho-phénylphénol des impuretés est sans contredit la chromatographie en phase gazeuse; elle permet également le dosage de l'ortho-phénylphénol.

### Chromatographie gazeuse

#### Appareils

Evaporateur rotatif sous vide «Büchi».

Perkin-Elmer, modèle 116, avec détecteur à thermistance.

#### Mode opératoire

Opérer la séparation comme dans le cas de la détermination spectrophotométrique jusqu'au stade 3 (neutralisation de la solution d'hydroxyde de sodium par de l'acide chlorhydrique concentré).

Poursuivre comme suit: acidifier à nouveau la solution par 5 ml d'acide chlorhydrique 1 - n, extraire l'o-phénylphénol au moyen de 5 portions successives de 20 ml de cyclohexane. Sécher le cyclohexane avec du sulfate de sodium anhydre, filtrer.

Evaporer sous le vide à l'aide de l'évaporateur rotatif. Transvaser la solution dans un petit tube conique pour centrifuge, terminer, l'évaporation au bain-marie sous un faible courant d'air. Reprendre le résidu par du cyclohexane en quantité juste suffisante pour solubiliser le résidu, chromatographier.

#### Conditions de la chromatographie gazeuse

Type de la colonne chromatographique: 20 % Apiezon «L» sur chromosorb.  
longueur de la colonne: 2 mètres

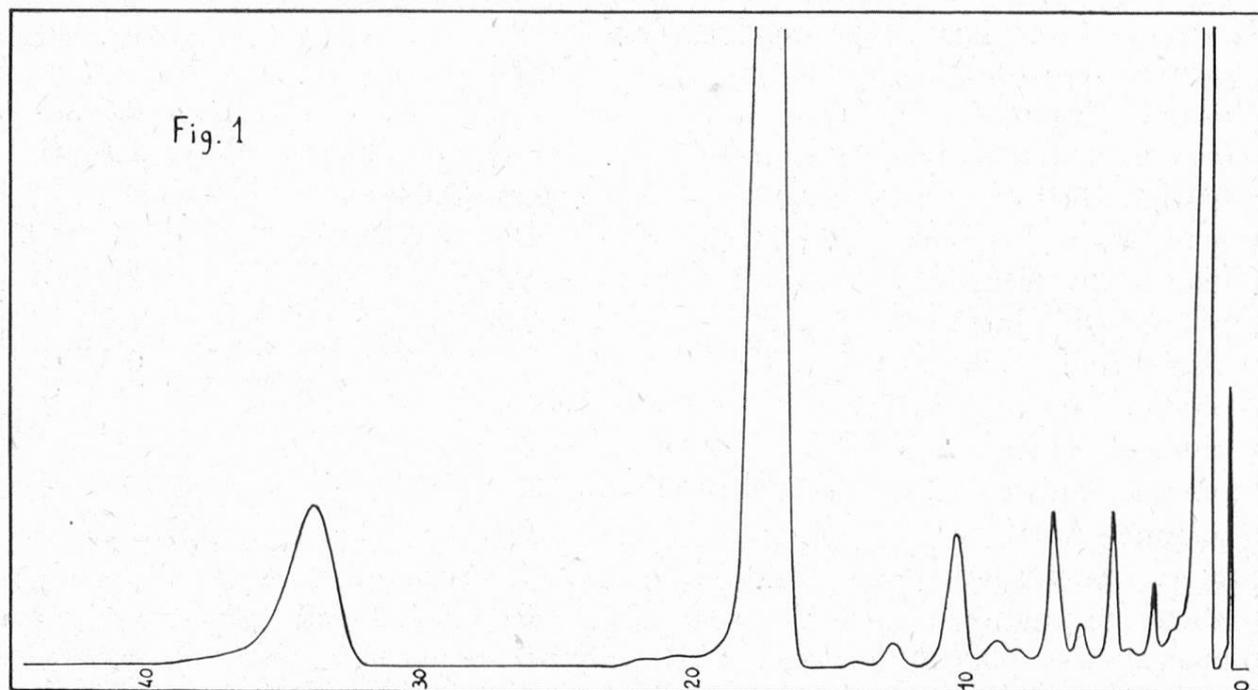
température: 230 °

gaz porteur: hélium

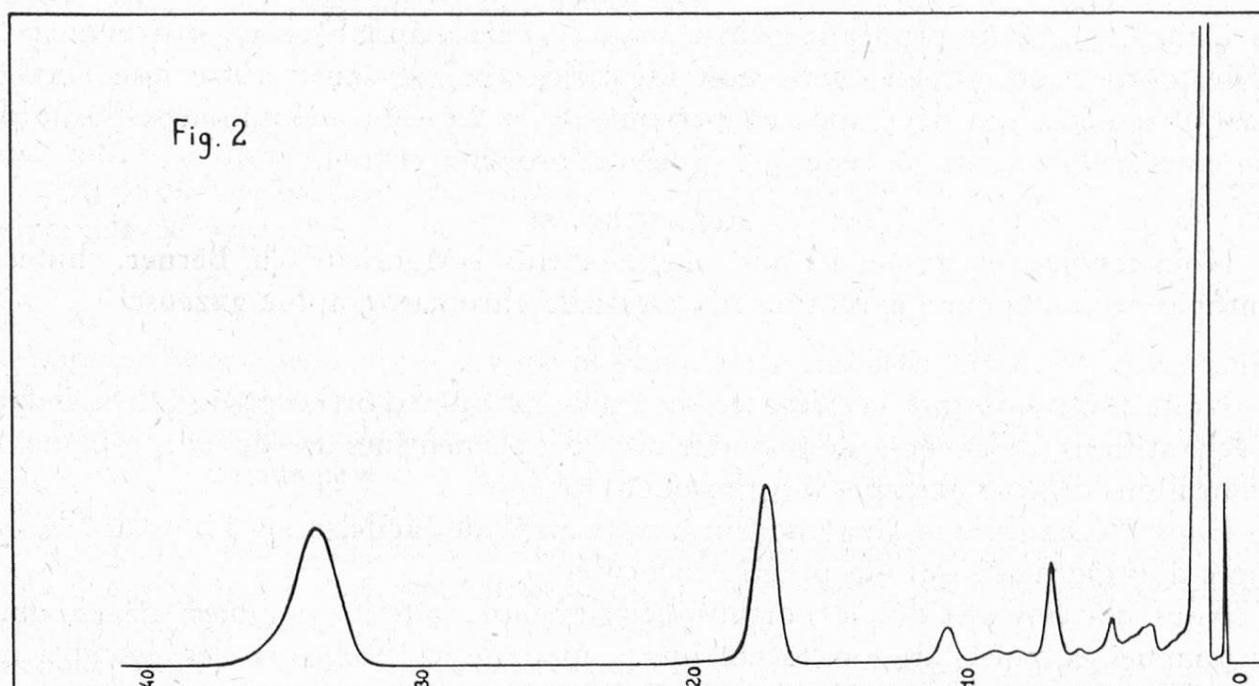
débit de gaz: 104 ml/minute

L'ortho-phénylphénol présente un temps de rétention de 33,8 à 34 minutes, il se montre sous la forme d'un pic dont la symétrie est presque parfaite. Pour une quantité de 70 µg, la surface de ce pic est de 10 cm<sup>2</sup> environ.

Les chromatogrammes suivants montrent, dans le cas des oranges, que les substances accompagnant le phénylphénol passent en 23 minutes (fig. 1), dans le cas des pommes, que les substances qui perturbent le dosage spectrophotométrique passent durant les 18 premières minutes (fig. 2).



Extrait d'orange contenant une adjonction au départ de 5 ppm d'o-phénylphénol.  
Injection de 2  $\mu$ l.



Extrait de pomme contenant une adjonction au départ de 5 ppm d'o-phénylphénol.  
Injection de 2  $\mu$ l.

## Résultats

Fruits	o-phénylphénol en ppm	
	dans l'écorce	dans le fruit entier
1) orange, Sicile	0	
2) orange, Sicile	0	
3) orange, Sicile	6.1	2.1
4) orange, Italie «garanties non traitées»	0	
5) orange sanguine, Italie	0	
6) orange, Espagne	0.45	0.2
7) orange, Espagne	6.4	1.6
8) orange, Jaffa	traces (0.04)	
9) mandarine, Espagne	0	
10) mandarine, Maroc	9.9	2.4
11) grape-fruit, Jaffa	3.8	1.0
12) clémentine, Sicile		0.3
13) pomme, Suisse	0	
14) pomme, Suisse	0	
15) pomme, Suisse	0	
16) pomme, Autriche	0	
17) poire, Argentine	0	
18) poire, Argentine	0	
19) pruneaux, Californie	0	
20) pruneaux, Californie	0	
21) pêches sèches, Californie	0	
22) abricots secs, Californie	0	

### Remarque

Dans 4 cas, 1 de pruneaux californiens et 3 de mandarines en provenance de Sicile, nous avons décelé, mais non identifié, une substance autre que l'ortho-phénylphénol et qui développe en présence de la 2,6-dibromoquinone-chlorimide, une coloration voisine de celle que produit l'o-phénylphénol.

### Remerciements

Nous tenons à exprimer ici nos remerciements à Monsieur Ch. Berner, chimiste cantonal adjoint pour l'exécution des essais de chromatographie gazeuse.

### Conclusions

Nous avons constaté la présence de 0.3 à 2.4 ppm d'ortho-phénylphénol dans 7 échantillons d'oranges, de mandarines, de clémentines et de grape-fruits, 5 échantillons étaient exempts d'ortho-phénylphénol.

Dans 3 échantillons de mandarines provenant de Sicile, nous avons décelé des traces d'un pesticide qui n'a pu être identifié.

Nous n'avons pas décelé l'ortho-phénylphénol dans les pommes suisses, dans les pommes et poires importées en Suisse, ni dans les pêches sèches, les abricots secs et les pruneaux en provenance de Californie.

Nous proposons de tolérer en Suisse 5 ppm d'ortho-phénylphénol dans les agrumes seulement.

## Résumé

1) Nous avons mis au point une méthode de dosage de l'ortho-phénylphénol dans les agrumes. L'ortho-phénylphénol est séparé du fruit par une distillation dans un courant de vapeur d'eau, puis extrait du distillat au moyen de cyclohexane; il est ensuite extrait du cyclohexane par une solution d'hydroxyde de sodium. Dans les conditions précitées dans ce mémoire, l'ortho-phénylphénol est dosé par spectrophotométrie à la longueur d'onde 619 m $\mu$ , en le faisant réagir avec la 2,6-dibromoquinone-4-chlorimide.

2) La méthode n'est pas applicable aux pommes qui contiennent une substance qui perturbe le dosage.

Dans le cas des pommes et celui des autres fruits, nous avons utilisé avec plein succès la chromatographie en phase gazeuse pour séparer et doser l'ortho-phénylphénol, les conditions de la chromatographie sont exposées dans le mémoire.

3) Dans 7 échantillons d'oranges, de mandarines, de grape-fruits, nous avons dosé de 0.3 à 2.4 ppm d'ortho-phénylphénol, 5 échantillons n'en contenaient pas. Les pommes, les poires, les fruits secs (abricots, pêches, prunes) analysés n'en contenaient pas.

4) Nous proposons de tolérer en Suisse 5 ppm d'ortho-phénylphénol dans les agrumes.

## Zusammenfassung

1. Es wurde eine Methode zur Bestimmung von o-Phenylphenol in Zitrusfrüchten ausgearbeitet. O-Phenylphenol wird mittels Wasserdampfdestillation von der Frucht getrennt, hierauf aus dem Destillat mit Cyclohexan extrahiert und am Schluß aus dem Cyclohexan mit einer Natriumhydroxydlösung herausgelöst. O-Phenylphenol wird mit 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid zur Reaktion gebracht und bei einer Wellenlänge von 619 m $\mu$  spektrophotometrisch bestimmt.

2. Für Äpfel, welche eine die Bestimmung störende Substanz enthalten, ist die Methode nicht geeignet. Zur Trennung und Bestimmung von O-Phenylphenol wurde in diesem Fall die Gaschromatographie angewandt.

3. In 7 Mustern von Orangen, Mandarinen und Grape-fruit wurden Gehalte an O-Phenylphenol von 0,3—2,4 ppm gefunden; 5 weitere Muster waren frei von O-Phenylphenol. Untersuchte Äpfel, Birnen und getrocknete Früchte (Aprikosen, Pfirsiche, Pflaumen) enthielten ebenfalls kein O-Phenylphenol.

4. Es wird vorgeschlagen, in der Schweiz für Zitrusfrüchte einen Gehalt an O-Phenylphenol von 5 ppm zu tolerieren.

## Summary

Description of a method for the determination of ortho-phenylphenol in citrus fruits. Principle: the preservative is steamdistilled, extracted from the distillate with cyclohexane and from the cyclohexane with a solution of sodium hydroxide; after reaction with 2,6-dipromoquinone-4-chlorimide the preservative is determined by spectrophotometry at 619 m $\mu$ .

This method is not applicable to apples, because they contain an interfering substance. For apples and fruits other than citrus fruits gas-chromatography gives good results and such a chromatographic method is also described.

Quantities of ortho-phenylphenol ranging from 0,3 to 2,4 p.p.m. have been found in some citrus fruits samples and none in other samples.

It is suggested to adopt in Switzerland for ortho-phenylphenol a tolerance of 5 p.p.m. in citrus fruits.

## Bibliographie

- 1 Food and Agriculture organisation of the United Nations (FAO), Bulletin n° 57, 30 septembre 1962.
- 2 Hayward F. W. et Grierson W.: J. Agr. Food chem. **8** (4) 308 (1960).
- 3 Harvey D. et Penketh G. E.: Analyst **82**, 498 (1957).
- 4 Leinbach L. R. et Brekke J. E.: J. Agr. Food Chem. **9**, (3) 205 (1961).
- 5 Gottlieb S. et Marsh P. B.: Ind. Eng. Chem. Analyt. **18**, 16 (1946).
- 6 Caulfield P. H. et Robinson R. J.: Analyt. chem. **25**, 982 (1953).

## Verleihung der Werder-Medaille für die Jahre 1961/1962

Im Jahre 1943 wurde zur Erinnerung an den langjährigen Chef der Sektion für Lebensmittelkontrolle im Eidg. Gesundheitsamt die Prof. J. Werder-Stiftung mit Sitz in Bern errichtet. Diese Stiftung wird auch für die Jahre 1961 und 1962 die Werder-Medaille sowie einen Geldpreis verabfolgen. Diese Auszeichnung kann verliehen werden an Personen schweizerischer Nationalität, die sich auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie ausgezeichnet oder in anderer Weise große Verdienste um die Kontrolle, Gesetzgebung oder Technologie der Lebensmittel erworben haben. Ausnahmsweise kann die Medaille auch ausländischen Forschern zuerkannt werden.

Vorschläge für die Verleihung oder Bewerbungen um die Werder-Medaille sind mit schriftlicher Begründung bis spätestens 9. November 1963 an den Stiftungsrat der Prof. Werder-Stiftung, Elfenstraße 19, Bern, einzureichen.

## Attribution de la médaille Werder pour les années 1961 et 1962

En souvenir de celui qui, pendant de nombreuses années, a été à la tête de la section des denrées alimentaires du Service Fédéral de l'hygiène publique, il a été institué en 1943, à Berne, la Fondation prof. J. Werder.

Comme les années précédentes, cette institution attribuera également pour les années 1961 et 1962 la médaille du professeur Werder, ainsi qu'un prix en espèces.

Médaille et prix sont destinés à récompenser des personnes de nationalité suisse qui se sont distinguées par leurs travaux dans le domaine de la chimie alimentaire ou qui ont acquis de grands mérites dans le contrôle, la législation ou la technologie alimentaire.

La médaille peut être décernée exceptionnellement à des savants étrangers.

Les propositions pour l'attribution de la médaille Werder ou les candidatures à celle-ci doivent être présentées par écrit, avec arguments à l'appui, au Conseil de la Fondation du professeur J. Werder, Elfenstraße 19, à Berne, le 9 novembre 1963 au plus tard.