

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 86 (1995)

Heft: 6

Artikel: Détermination du sulfite total dans le poisson par polarographie différentielle pulsée = Differential pulse polarographic determination of total sulfites in fish

Autor: Dafflon, Oscar / Gobet, Hansjörg / Koch, Herbert

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983656>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 01.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Détermination du sulfite total dans le poisson par polarographie différentielle pulsée

Differential Pulse Polarographic Determination of Total Sulfites in Fish

Key words: Sulfites, Clean up, Polarographic detection, Fish

Oscar Dafflon, Hansjörg Gobet et Herbert Koch
Office vétérinaire fédéral, Liebefeld-Berne

Introduction

Les sulfites, les hydrogénosulfites et les disulfites de sodium et de potassium, ainsi que l'anhydride sulfureux sont utilisés comme additifs dans les techniques de traitements et transformations des denrées alimentaires. En tant qu'antioxydant, ils empêchent l'altération des graisses et huiles. Ils agissent également comme agent de blanchiment (protection contre le brunissement) et favorisent la conservation des aliments en retardant leur détérioration organoleptique due principalement à une oxydation au contact de l'air (1).

Du point de vue toxicologique, l'Office fédéral de la santé publique a admis une teneur maximum de résidus de sulfites de 40 mg/kg calculé en anhydride sulfureux (SO₂) pour les antioxydants et leurs synergistes dans les crustacés crus (2). Cette quantité est rapportée à la partie comestible. Dans le cadre de notre office, nous avons effectué des contrôles de teneur en sulfite dans les crustacés et avons à plusieurs reprises mis en évidence des valeurs supérieures aux teneurs maximales admises (tableau 1).

Parmi les méthodes actuellement proposées à l'analyste pour la détermination du sulfite, on trouve principalement la méthode de *Monier-Williams* (M-W) (3) procédant par extraction de l'anhydride sulfureux, oxydation et titrage acidimétrique de l'acide sulfurique formé et une variante de cette méthode de M-W modifiée, procédant par une réaction colorimétrique avec la para-rosaniline (4). Cette dernière méthode est recommandée par «Association of Official Analytical Chemists» (AOAC). *Sullivan* et *Smith* (5) ont passé en revue d'autres méthodes de dosage comme le titrage iodométrique, la spectrophotométrie UV-VIS, la fluorimétrie, la colorimétrie-potentiométrie et la chromatographie ionique. Pour des raisons de

fiabilité et de sensibilité la méthode de M-W n'a pas été retenue pour le présent travail. En effet, il est important de mentionner qu'elle peut donner de fausses réponses positives (6) dans le cas de matrices complexes comme le beurre, le poisson, le soya etc... Les acides gras volatils à courte chaîne (2–6 carbones) peuvent être entraînés lors de l'étape de la distillation, puis piégés avec l'anhydride sulfureux dans la solution d'eau oxygénée. Finalement ces acides sont titrés simultanément par l'hydroxyde de sodium et ne peuvent donc être différenciés de l'acide sulfurique provenant de l'oxydation de l'anhydride sulfureux. Les résultats d'analyses de traces de sulfites par la méthode de M-W modifiée doivent être approchés avec précaution. Les résultats positifs doivent toujours être confirmés par d'autres méthodes spécifiques telles que: enzymatique (sulfite oxydase) (7), colorimétrique après réaction avec la para-rosaniline (4), chromatographie ionique avec détection électrochimique (8) et polarographie différentielle pulsée (9). Pour le présent travail, la polarographie différentielle pulsée a été retenue en raison de sa fiabilité, de sa sensibilité et de sa rapidité. Le mode opératoire a été modifié en vue de l'analyse de traces en routine.

Partie expérimentale

Principe de l'analyse

La méthode proposée recourt à une libération de l'anhydride sulfureux à partir des sulfites en milieu sulfurique, suivie de leur extraction par entraînement à l'azote (fig. 1). L'anhydride sulfureux ainsi libéré est piégé directement dans la cellule de mesure contenant une solution tampon dite «de piégeage». La détection est alors opérée par polarographie différentielle pulsée. La limite de détection mesurée est de 1,0 µg de sulfite (calculé en SO₂) en quantité absolue à partir d'une solution standard ou de 1,0 mg/kg dans une matrice de type poisson (fig. 4).

Réactifs et solvants

Eau bidistillée

Solution aqueuse d'éthanol (Merck art. no 983) à 50 ml/l

Acide sulfurique concentré 98% (Merck no. 748): diluer avec de l'eau pour obtenir une concentration finale de 1:1 (v/v)

Acide nitrique concentré 65% (Merck art. no. 452)

Bicarbonate de sodium (Merck art. no. 6329)

Tampon d'acétate d'ammonium 2 mol/l pH = 5,2: dans un ballon jaugé de 500 ml, contenant environ 200 ml d'eau bidistillée, ajouter 68,0 g d'ammoniaque à 25% (Merck Suprapur art. no. 5428), 95,5 g d'acide acétique concentré 96% (Merck Suprapur art. no. 55) et compléter au trait de jauge avec de l'eau bi-distillée.

Solution «de piégeage»: diluer la solution tampon d'acétate d'ammonium avec un volume égal avec d'alcool à 5% (v/v).

Sulfite de sodium anhydre (Merck art. no. 6657): préalablement séché à poids constant (12 h à 120 °C).

Solution standard de sulfite de sodium 1000 mg/l (exprimé en SO₂), dissoudre 1,968 g de sulfite de sodium anhydre dans l'éthanol à 5% (v/v) dans un ballon jaugé de 1000 ml. La solution est stable pendant 7 jours à 4 °C.

Antimoussant: Silicon LAB (Merck art. no. 7743), Mercure (Merck art. no. 4403), à purifier avant emploi: agiter vigoureusement durant 10 secondes le mercure avec de l'acide nitrique dilué (1:2) dans un Erlenmeyer; décanter l'acide nitrique, laver le mercure avec de l'eau, le neutraliser avec bicarbonate de sodium et finalement le sécher par filtration sur un double filtre plissé préalablement perforé avec une aiguille.

Appareillage

Polarographe de type Polarecord E 626 (Metrohm, CH-9100 Herisau) Poste VA 663 (Metrohm, CH-9100 Herisau) comprenant: une électrode de travail au mercure, une électrode de référence: Ag/AgCl et une électrode auxiliaire au graphite

Débimètre à échelle linéaire pour gaz, type 1100 (Kuhn, CH-3000 Berne)

Bain-marie Salvis de type SBK 25 (Salvis)

Cylindre gradué de 100 ml avec rodage

Mixeur (Polytron), Kinematica

Centrifuge de type D72 (Hettich Rotanta), tête de centrifuge diam. 12 cm

Appareil de piégeage de type «Purge-Trap» (fig. 1)

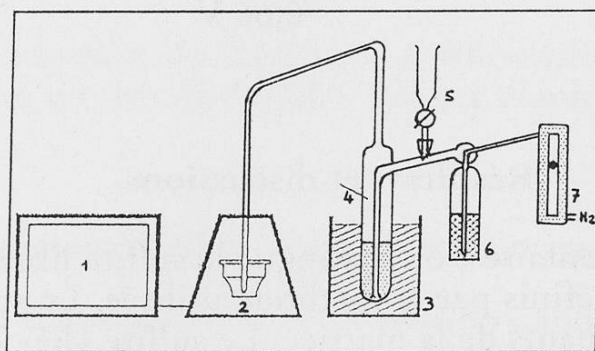


Fig. 1. Appareil d'extraction par entraînement à l'azote (type «Purge-trap»)

Légende: 1 = Polarographe; 2 = Cellule de mesure; 3 = Bain-marie; 4 = Réacteur; 5 = Compte-gouttes; 6 = Flacon-laveur; 7 = Débit-mètre

Mode opératoire

Traitement de l'échantillon

Dans un cylindre gradué de 100 ml avec rodage, introduire 10,0 g de matrice homogénéisée et env. 60 ml d'alcool à 50 ml/l. Mixer pendant 3 min avec polytron jusqu'à obtention d'une fine suspension. Ajouter 1 goutte d'anti-moussant et

compléter à 100 ml avec l'alcool à 5%. Peser 10,0 g de suspension dans le réacteur (fig. 1). Chauffer le réacteur dans un bain-marie à eau à la température d'ébullition. Introduire 2,0 ml d'acide sulfurique 1:1 dans le compte-goutte (fig. 1) et purger l'appareillage avec de l'azote à raison de 550 ml/min. pendant 3 min. L'azote utilisé est préalablement lavé dans un flacon laveur (fig. 1) contenant env. 50 ml de la solution dite de «piégeage». Ajouter 20,0 ml de solution dite de «piégeage» dans la cellule de mesure. Libérer l'anhydride sulfureux par addition directe d'acide sulfurique dans le réacteur et commencer l'extraction par entraînement à l'azote à raison de 550 ml/min. Après 15 min, stopper l'extraction et effectuer immédiatement la mesure polarographique. Dans le cas d'échantillon positif, quantifier par un ajout standard à partir de la solution de calibrage de sulfite de sodium.

Conditions de mesures polarographiques

Mode de mesure	: Polarographie impulsionnelle et différentielle (DP)
Modulation de l'amplitude des impulsions	: 50 mV
Tension initiale	: -0,44 V
Tension finale	: -0,80 V
Vitesse et sens du balayage $dU/dt^{-1}/mVs^{-1}$	: -10
Temps de goutte	: 0,5 seconde
Sélecteur de gamme	: nA/mm
Sensibilité	: 0,05 à 10 nA/mm
Amortissement	: 2
Pic potentiel $(SO_3)^{-2}$	: -0,66 V

Résultats et discussions

Dans les denrées alimentaires, on distingue le sulfite libre et lié. Ces termes de «libre» et de «lié» sont définis par la méthode utilisée. Le sulfite «libre» est celui non combiné aux constituants de la matrice. Le sulfite «lié» est celui combiné par exemple aux composés carbonylés de la matrice. Des travaux de recherche ont démontré en effet que le sulfite peut réagir avec les composés contenant des groupes carbonylés pour former des hydroxyméthylsulfonates (10) (fig. 2). Il est donc indispensable, pour une détermination du sulfite total, de le libérer en anhydride sulfureux à l'aide d'un acide fort.

Le présent travail propose des améliorations et simplifications des méthodes usuellement citées dans la littérature quant aux étapes d'entraînement et de mesures ce qui accroît la fiabilité du dosage.

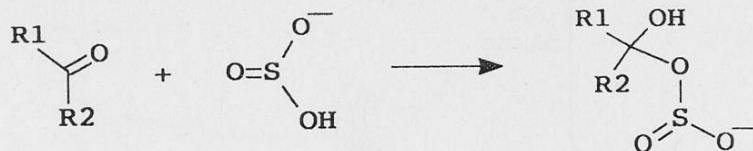


Fig. 2. Réaction du bisulfite avec des composés contenant des groupes carbonyles pour former des hydroxyméthylsulfonates (10)

L'extraction par entraînement

La méthode proposée ne nécessite que 1,0 g d'échantillon au lieu des 20–30 g généralement indiqués dans la littérature. Elle facilite ainsi la libéralisation et l'extraction de l'anhydride sulfureux. De même, les effets de mousse lors de l'extraction par entraînement sont considérablement diminués.

Détection

La méthode par polarographie pulsée a l'avantage d'être hautement spécifique, sensible et rapide. Elle permet de déterminer des traces de sulfites. Pour cette raison, il est recommandé de purifier l'azote dans un flacon laveur afin d'éliminer les traces d'anhydride sulfureux présentes dans ce gaz. La méthode proposée a également l'avantage de piéger l'anhydride sulfureux directement dans la cellule de mesure, ce qui simplifie la manipulation et facilite le dosage par polarographie.

Linéarité

La linéarité de la réponse du détecteur a été vérifiée dans le domaine des concentrations usuelles de travail de 1,0 à 500 µg d'anhydride sulfureux dans la cellule de mesure.

Répétabilité de la mesure par polarographie

La répétabilité de la détermination d'une solution standard est de l'ordre de 0,1% (fig. 3).

Le taux de récupération

Le taux de récupération a été déterminé par un ajout direct de 50 µl de la solution standard de sulfite de sodium 1000 mg/l soit 50 µg de SO₂ dans le réacteur contenant 1,0 g d'échantillon de poisson exempt de sulfite. Les résultats sont résumés dans le tableau 1.

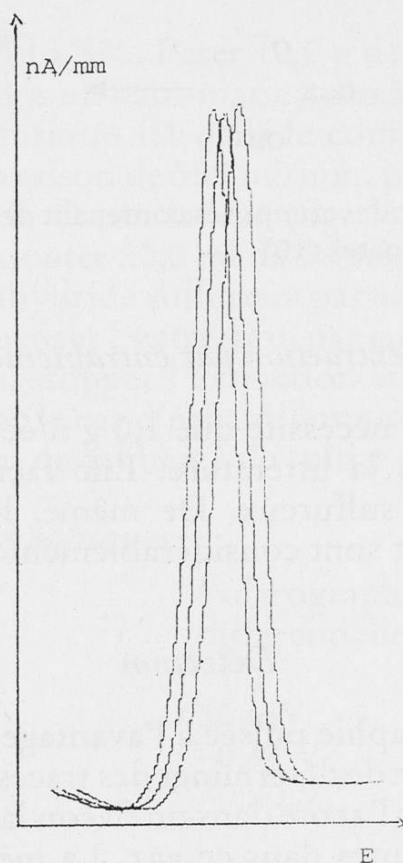


Fig. 3. Répétabilité de la mesure par polarographie: Solution standard 50 μg d'anhydride sulfureux (SO_2); conditions polarographiques: voir partie expérimentale

Tableau 1. Taux de récupération du sulfite de sodium ajouté à un échantillon de poisson exempt de sulfite.
(Conditions polarographiques: voir partie expérimentale)

Anhydride sulfureux ajouté SO_2 50 μg	Retrouvé $\bar{x}$ (moyenne) ($n = 3$) μg	S_r écart type (mg/kg)	CV_r écart type relatif ¹	Taux de récupération en % de l'ajout
50	42,6	2,51	5,88	85,2

Limite de détection

La limite de détection de la méthode a été déterminée sur la base d'un ajout de 1 μg d'anhydride sulfureux SO_2 (fig. 4). Elle permet d'atteindre 1 $\mu\text{g}/\text{SO}_2$ dans le poisson.

La méthode proposée a été appliquée en routine à divers échantillons de crustacés provenant du commerce (écrevisses, homards, langoustes, scampis et crevettes) de janvier 1992 à juin 1995.

La figure 5 en présente les résultats. On constate que 26,6% des échantillons analysés dépassent la tolérance de 40,0 mg de SO_2/kg fixée par l'Office fédéral de la santé publique (2).

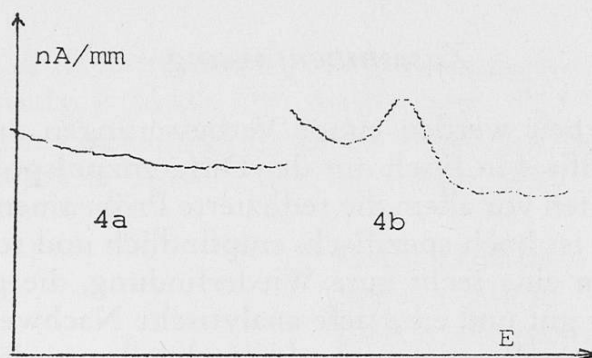


Fig. 4. Limite de détection: 4a: blanc: solution de piégeage; 4b: blanc + 1 µg d'anhydride sulfureux (SO₂); conditions polarographiques: voir partie expérimentale

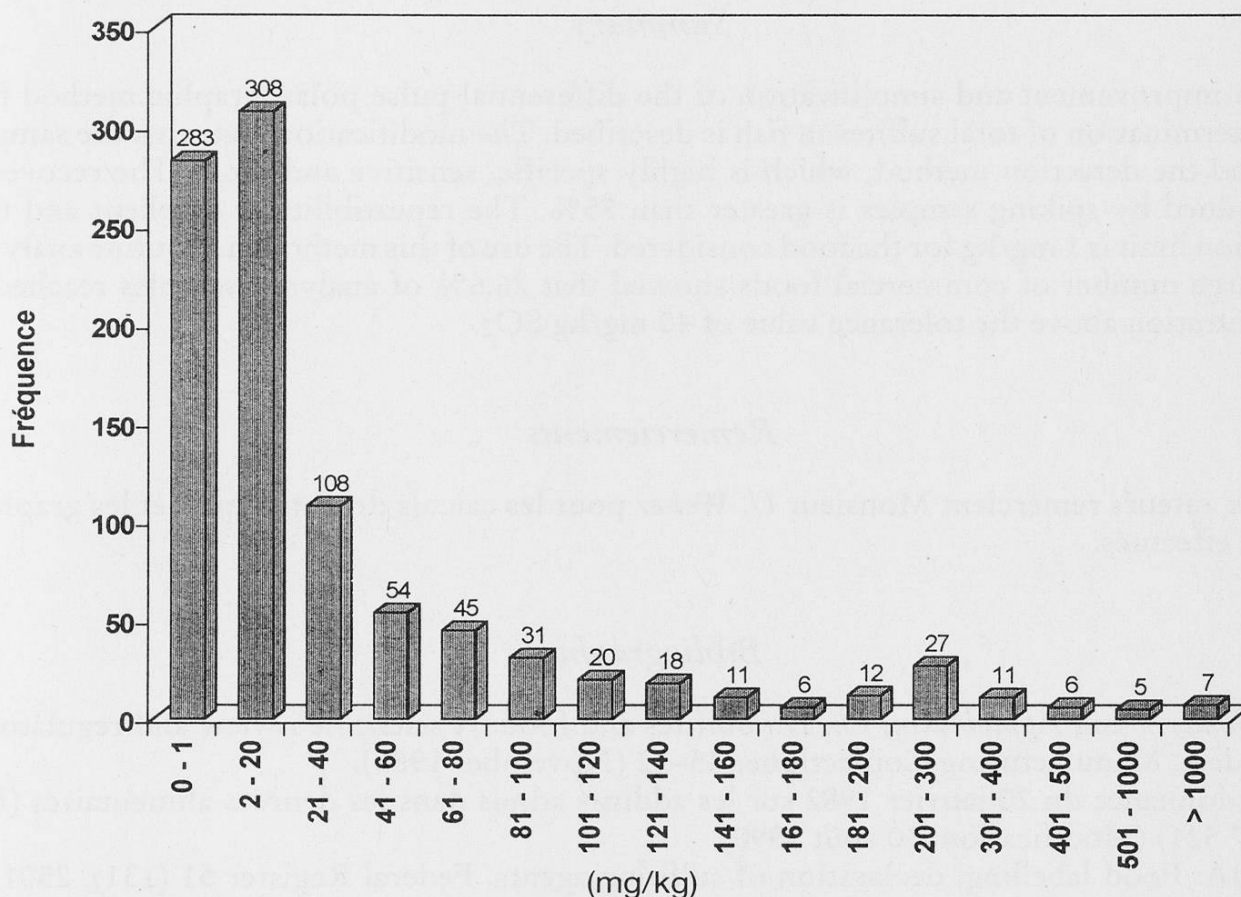


Fig. 5. Rapport d'examens du sulfite total dans 952 échantillons de crustacés (janvier 1992-juin 1995)

Résumé

Le présent travail propose un certain nombre d'améliorations et de simplifications au dosage du sulfite total dans le poisson par polarographie différentielle pulsée. La taille des échantillons est fortement réduite. La détection polarographique proposée a l'avantage d'être spécifique, sensible et rapide. Le taux de récupération est de l'ordre de 85%. La répétabilité de la mesure est excellente. La limite de détection dans les matrices considérées est de l'ordre de 1,0 mg/kg. L'application en routine de cette méthode, à un grand nombre de crustacés provenant du commerce a montré que 26,6% d'échantillons analysés dépassent la valeur limite de 40 mg/kg de SO₂ fixée par l'Office fédéral de la santé publique.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden einige Verbesserungen und Vereinfachungen zur Bestimmung des Gesamtsulfites in Fisch mit der Differenzpulspolarographie beschrieben. Die Vereinfachungen betreffen vor allem die reduzierte Probenmenge und die Messtechnik. Der Polarographiedetektor ist hoch spezifisch, empfindlich und schnell. Die Resultate mit «dotierten» Proben ergeben eine recht gute Wiederfindung, die grösser als 85% ist. Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut und eine tiefe analytische Nachweisgrenze (1 mg/kg) wird erreicht. Die Anwendung dieser Routinemethode ist schnell, zuverlässig und hat gezeigt, dass 26,6% der analysierten Proben oberhalb des Toleranzwertes von 40 mg/kg SO₂ liegen.

Summary

An improvement and simplification of the differential pulse polarographic method for the determination of total sulfites in fish is described. The modification concerns the sample size and the detection method, which is highly specific, sensitive and rapid. The recovery, determined by spiking samples is greater than 85%. The repeatability is excellent and the detection limit is 1 mg/kg for the food considered. The use of this method in a routine analysis of a large number of commercial foods showed that 26.6% of analysed samples reached a concentration above the tolerance value of 40 mg/kg SO₂.

Remerciements

Les auteurs remercient Monsieur U. Weber pour les calculs de statistiques et les graphes qu'il a effectués.

Bibliographie

1. Rhona, S. and Applebaum, Ph. D.: Sulfites and food: A scientific review and regulatory update. *Manufacturing Confectioner* 45–52 (November 1985).
2. Ordonnance du 20 janvier 1982 sur les additifs admis dans les denrées alimentaires (RS 817.521) (Modification: 30 août 1990).
3. FDA: Food labelling: declaration of sulfiting agents. *Federal Register* 51 (131), 25012–25019 (1986).
4. AOAC: Official Methods of Analysis (Arlington, VA: AOAC), 20, 123–20.125.5 (1984).
5. Sullivan, D. M. and Smith, R. L.: Determination of sulfites in Foods by Ion Chromatography. *J. Food Technol.* 39, 45–53 (1985).
6. Yi-Cheng, Su and Taylor, S.L.: Sulphite analysis of food ingredients: false positive responses with butter flavourings in the optimized Monier-Williams method. *Food Additives and Contaminants* 12 (2), 153–160 (1995).
7. Beutler, H.O.: A new enzymatic method for determination of sulphite in food. *Food Chemistry* 15, 157–164 (1984).
8. Hie-Joon, K., Conca, R. and Richardson, M.J.: Determination of sulfur dioxide in grapes: Comparison of the Monier-Williams method and two ion exclusion chromatographic methods. *Kim et al. J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 73, 983–989 (1990).

9. *Walter, H. and Bhailal, P.*: Differential pulse polarographic determination of sulfites in food: Collaborative study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **70**, 572-579 (1987).
10. *Modderman, J. P.*: Focus on sulfites in foods: Technological aspects of use of sulfiting agents in food. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **69**, 1-10 (1986).

Oscar Dafflon
Section chimie
Office vétérinaire fédéral
CH-3097 Liebefeld-Berne