

NOTE

RECHERCHE DU DIETHYLENE-GLYCOL DANS LES VINS

A. BERTRAND

Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux II
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

Au début de l'année 1985, les services de contrôle autrichiens ont mis à jour l'addition de diéthylène-glycol dans certains vins de ce pays. Cette fraude avait pour but essentiel de donner aux vins plus de moelleux et de rondeur, cette substance ayant un certain pouvoir sucrant. Mais le diéthylène-glycol (dihydroxy-2,2' diéthyl-éther, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$) est toxique ; la dose létale est de 1 g par kg.

Aussi, de nombreux laboratoires de recherches et de contrôle ont immédiatement travaillé à la mise au point d'une méthode de dosage sélective, sensible, fiable et rapide à mettre en œuvre afin de permettre de vérifier l'absence de cette substance dans les divers vins présentés aux consommateurs.

Diverses techniques de dosage par chromatographie en phase gazeuse ont été proposées. Le plus souvent, par injection directe du vin dans le chromatographe ; parfois après défécation (WAGNER et KREUTZER, 1985). Toutefois, pour affirmer qu'il s'agit bien de diéthylène-glycol, surtout lorsqu'il est présent à faible dose, l'utilisation de la chromatographie capillaire est indispensable (HOLZER, 1985). Mais l'injection directe du vin dans les colonnes capillaires les met rapidement hors d'usage. Il faut donc éliminer la majeure partie des substances non volatilisables, en particulier les sucres.

L'extraction du diéthylène-glycol par l'éther éthylique, même en présence de carbonate de potassium (Laboratoire de la Répression des Fraudes, MASSY, France), donne un rendement faible, le coefficient de partage étant de l'ordre de 20 à 25 p. 100. Pour obtenir un résultat convenable, il faut effectuer plusieurs extractions, ce qui entraîne un temps de préparation relativement long, et des volumes de solvants importants.

La démixtion à l'acétone et au sulfate d'ammonium permet une bonne séparation entre le diéthylène-glycol et les sucres, mais l'extrait est encore riche en glycérol, en acides et en composés phénoliques et il n'est pas souhaitable de l'injecter dans une colonne capillaire. Par contre, on peut obtenir de bons résultats en utilisant une colonne classique (Carbowax 20 M.

Carbowax 1540, FFAP) et en nettoyant périodiquement l'injecteur, mais la sensibilité est moyenne.

PRINCIPE DE LA METHODE

a) Principe.

Nous avons cherché une méthode qui permette en une seule opération d'extraire plus de 70 p. 100 du diéthylène-glycol, tout en évitant l'extraction des autres substances non volatiles et donc d'effectuer l'analyse directe en colonne capillaire avec des systèmes d'injection performants « splitless, on column ».

On utilise le propanediol-1,3 comme étalon interne. Pour réaliser l'extraction, on dissout Vml d'acétone dans Vml de vin, puis on rajoute Vml d'éther, ce qui évite l'extraction des sucres ; la neutralisation des acides et des composés phénoliques est réalisée par la saturation du milieu en carbonate de sodium ; cette dernière opération permet la démixtion complète de l'acétone, une grande partie du diéthylène-glycol passe dans l'extrait.

b) Mode opératoire.

5 ml du vin à analyser sont placés dans un flacon de 20 ml, dans lequel on ajoute, dans l'ordre :

- 1 ml de la solution d'étalon interne (propanediol-1,3 à 1 g par litre en solution hydroalcoolique à 20 p. 100) ;
- 5 ml d'acétone ;
- 5 ml d'éther éthylique ;
- 2 g de carbonate neutre de sodium.

Il convient d'agiter la solution à l'aide d'un agitateur magnétique, après addition de l'acétone, après addition de l'éther éthylique et après addition du carbonate neutre de sodium ; si la température de la pièce est un peu basse, il se peut que le sel ne soit pas entièrement soluble ; il suffit alors de placer le flacon dans un bain-marie d'eau tiède tout en continuant l'agitation pendant quelques instants.

L'agitation doit être suffisante pour permettre un mélange parfait des deux phases.

La phase solvant contient environ 70 p. 100 du diéthylène-glycol et de l'étalon interne ; une seule extraction suffit donc pour avoir une précision suffisante du dosage.

La chromatographie peut ensuite être réalisée de différentes manières :

— soit par injection de 1 μ l d'extrait dans une colonne capillaire selon le mode « splitless » (sans division de l'injection durant 10 secondes).

— soit après reconcentration de l'extrait au volume souhaité pour la chromatographie selon le mode « split » (division permanente de l'injection) ou bien pour l'analyse avec une colonne classique.

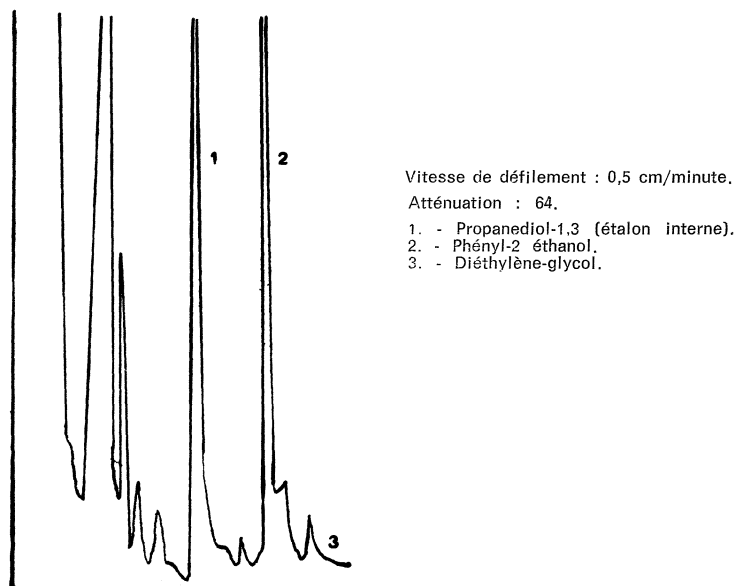


Fig. 1 . — Chromatogramme d'un vin contenant 9 mg de diéthylène-glycol par litre.

Une bonne séparation du diéthylène-glycol peut être obtenue avec une colonne de FFAP ou de CPWAX 57 CB (Chrompack) de 10 m \times 0,22 mm ; la température de départ est de 80°C et la programmation de 5°C par minute. Dans ces conditions, les temps de rétention du propanediol-2,3 et du diéthylène-glycol sont respectivement de 5 et 8 minutes environ (Figure 1). Après une centaine d'injections d'extraits, la colonne n'a rien perdu de sa performance.

c) Reproductibilité et sensibilité.

L'examen du Tableau I montre que la reproductibilité est très bonne.

Afin de vérifier la validité du dosage et la proportionalité de la réponse du détecteur à la concentration (linéarité), nous avons pratiqué la méthode des ajouts dosés (Tableau II).

La méthode est donc particulièrement sensible et exacte, surtout pour les faibles teneurs.

La technique, telle qu'elle est décrite, permet de déterminer des teneurs de 3 mg/l. Une colonne plus performante (celle du chromatogramme de la Figure 1 est en service depuis plus d'un an et pour des usages divers) permettrait sans aucun doute de doser des quantités de l'ordre du mg/l.

TABLEAU I
Etude de la reproductibilité

Echantillons	Teneurs en diéthylène-glycol (mg par litre)
1	154,8
2	152,7
3	151,8
4	155,9
5	148,6
6	139,8
7	152,2
8	139,2
9	146,6
10	147,4
11	141,6
12	149,2

Ecart type = 5,60

Moyenne = 148,3

Coefficient de variation = 3,8 %.

TABLEAU II

Recherches de quantités rajoutées de diéthylène-glycol

Quantités rajoutées mg/l	Quantités trouvées mg/l	Ecart p. 100
9,0	8,8	— 2,1
224	220	— 1,8
672	656	— 2,4
1 344	1 435	+ 6,8
2 240	2 415	+ 7,8

RESULTATS

Nous avons cherché le diéthylène-glycol dans un grand nombre de vins français d'origines diverses. Ainsi, nous avons analysé : 25 vins blancs moelleux, 17 vins blancs secs et 22 vins rouges des diverses appellations bordelaises, 7 vins rouges de la Vallée du Rhône, 5 vins mousseux dont 1 champagne, 15 vins de table blancs et 5 vins de table rouges, sans trouver la moindre trace de diéthylène-glycol ; il en a été de même pour une vingtaine de vins italiens, grecs et espagnols.

Par contre, l'analyse de 26 vins autrichiens, de millésimes allant de 1976 à 1983, montre que quatre ne contiennent pas de diéthylène-glycol ; par

contre, dans les autres vins, cette substance est présente à des teneurs variant entre 50 mg par litre et 9 g par litre. Sur cinq vins allemands, un seul en contenait 70 mg par litre.

CONCLUSION

Nous avons mis au point une méthode sensible, fiable et rapide pour doser le diéthylène-glycol dans les vins. Elle est basée sur l'extraction de l'échantillon saturé en carbonate de sodium par l'acétone/éther et chromatographie capillaire.

Cette méthode nous a permis de montrer l'absence de diéthylène-glycol dans l'ensemble des vins français analysés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

WAGNER VON K. und KREUTZER P., 1985. Landesuntersuchungsamt für das Gesundheitswesen Nor dbayern, Würzburg, *Die Weintwirtschaft, Technik*, b° 7n, p. 213.

HOLZER H., 1985. Bestimmung von die diethylen-glycol in wein. *Mitteilung Lebensmittel. Forshung, in press.*

Note reçue le 10 septembre 1985.