

DOSAGE SIMULTANE DES ACIDES SORBIQUE ET BENZOÏQUE DANS LES VINS PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

F. URETA

Faculté d'Agronomie
Université catholique de Santiago (Chili).

Pour stabiliser les vins contenant des sucres fermentescibles on ajoute parfois, pour renforcer l'action de l'anhydride sulfureux, de l'acide sorbique (produit autorisé à dose limite) ou de l'acide benzoïque (produit interdit), dont les propriétés anti-fongiques sont bien connues.

L'acide sorbique est dégradé par les bactéries du vin et les produits formés présentent des odeurs désagréables et persistantes (odeur de géranium). L'acide benzoïque est stable vis à vis des bactéries et beaucoup moins cher que l'acide sorbique aussi, bien qu'interdit, il est parfois utilisé.

Le dosage de ces substances est difficile par voie chimique et il est fait appel aux méthodes par chromatographie en phase gazeuse, (BERTRAND et SARRE, 1975 et 1977) qui permettent de les doser individuellement ; dans certains cas, il est possible de doser sur la même colonne les acides sorbique et benzoïque mais il faut changer d'étalon interne.

Dans ce travail nous décrivons une méthode par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire qui permet en une seule opération de déterminer les acides benzoïque et sorbique dans les vins.

Principe

Après addition au vin d'un étalon interne, les acides sorbique et benzoïque sont extraits par l'éther diéthylique après acidification.

L'analyse en chromatographie en phase gazeuse est effectuée sur l'extrait éthéré à l'aide d'une colonne capillaire.

Etalon interne

L'obtention de résultats présentant un maximum de précision et de reproductibilité nécessite l'utilisation d'un étalon interne ajouté avant toute extraction. Après de multiples essais, nous avons retenu l'acide nonanoïque dont le temps de rétention se situe entre celui de l'acide sorbique et celui de l'acide benzoïque ; les analyses d'extraits de vins blancs et rouges nous ont permis de constater qu'aucune substance ne sortait au même niveau que l'acide nonanoïque.

On utilise l'acide nonanoïque à la dose de 1 g par litre sous forme de solution hydroalcoolique à 50 p. 100.

Extraction

Dans un erlenmeyer bouchant émeri on place successivement : 20 ml de vin, 1 ml de la solution d'étalon interne et 1 ml d'acide sulfurique au tiers. Après homogénéisation, on ajoute 10 ml d'éther diéthylique et on agite 5 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Le liquide est ensuite transféré dans une ampoule à décanter et on sépare la phase étherée contenant les acides sorbique et benzoïque.

On prélève 1 μ l de la phase étherée et on l'injecte dans le chromatographe.

Dans ces conditions, l'extraction des acides sorbique et benzoïque est incomplète mais suffisante pour obtenir une bonne précision, parfaitement reproductible, et par rapport à la concentration totale, le pourcentage des acides extraits est, dans la zone des teneurs habituellement rencontrées, toujours le même comme le montre les courbes de la figure 2.

Pour rendre le dosage quantitatif, on compare la hauteur des pics du vin à analyser à ceux d'un vin de référence obtenus dans les mêmes conditions d'extraction et d'analyse chromatographique. Ce vin de référence est un vin ne contenant ni acide sorbique ni acide benzoïque dans lequel on ajoute chacun de ces deux acides à la dose de 100 mg par litre.

Technique chromatographique

Nous utilisons un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire de 9 mètres de long de FFAP (Free Fatty Acid Phase). Le chromatographe est équipé d'un système « Splitless » réglé de telle façon que l'échantillon injecté n'est divisé au trentième qu'après un temps de 20 secondes.

La température de l'injecteur et du détecteur est réglée à 200° C. La température du four est programmée de 120° C à 160° C, à raison de 4° C par minute.

Dans ces conditions on obtient une très bonne séparation des pics dans le minimum de temps (figure 1).

Calcul

La largeur des pics étant constante nous avons estimé suffisant d'en mesurer la hauteur.

La concentration (C) en acide sorbique ou en acide benzoïque de l'échantillon, exprimée en mg par litre, est donnée par la formule suivante :

$$C = 100 \times \frac{h}{H} \times \frac{I}{i}$$

h = hauteur du pic de l'acide dans l'échantillon

H = hauteur du pic du même acide dans le « vin de référence »

i = hauteur du pic de l'étalon interne dans l'échantillon

I = hauteur du pic de l'étalon interne dans le « vin de référence »

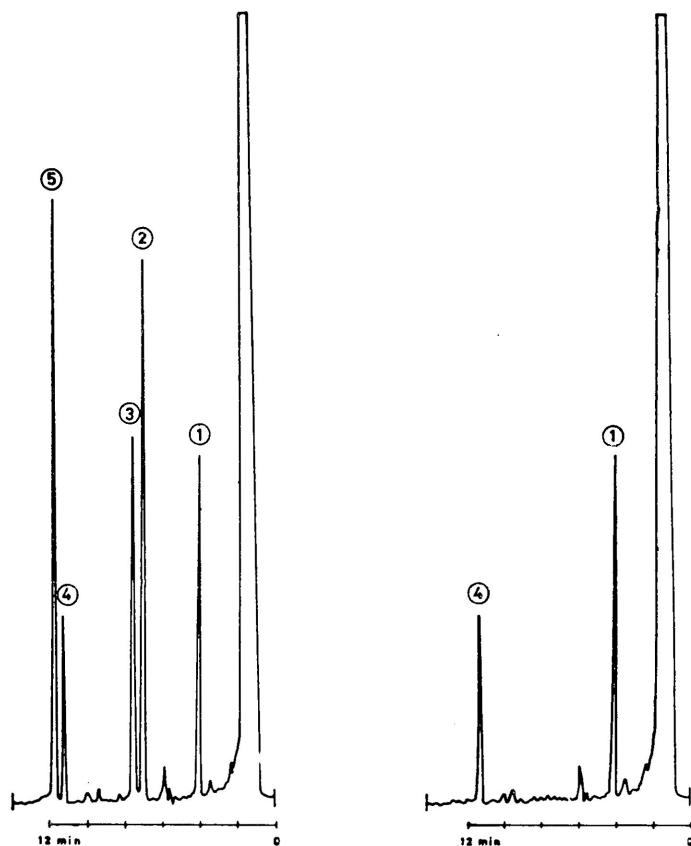


Fig. 1. — Chromatogrammes d'un extrait de vin avant et après addition de l'étalon interne et des acides sorbique et benzoïque à la dose de 100 mg par litre.

1 : Phényl-2 éthanol ; 2 : acide sorbique ; 3 : étalon interne ; 4 : succinate acide d'éthyle ; 5 : acide benzoïque.

Les pics 1 et 4 correspondent à des substances naturellement présentes dans les vins.

Répétabilité de la méthode

Pour l'étude de la répétabilité de la méthode, 10 échantillons du même vin ont été analysés suivant les conditions précédemment définies. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

ETUDE DE LA REPETABILITE DU DOSAGE DES ACIDE SORBIQUE ET BENZOIQUE

h = hauteur du pic de l'acide dosé

i = hauteur du pic de l'étalon interne

	Acide benzoïque	Acide sorbique
Moyenne (x) du rapport des hauteurs h/i	1,154	0,71
Ecart type (S)	0,039	0,027
Coefficient de répétabilité (Z en p. 100)	7,6	8,6

$$Z = \frac{S \times 2,26}{x} \times 100 \quad \begin{array}{l} 2,26 = \text{coefficient t de STUDENT pour} \\ 10 \text{ échantillons} \end{array}$$

La répétabilité de la méthode est bonne, car le coefficient de répétabilité est de 8,6 p. 100 pour l'acide sorbique et de 7,6 p. 100 pour l'acide benzoïque pour un degré de confiance de 95 p. 100.

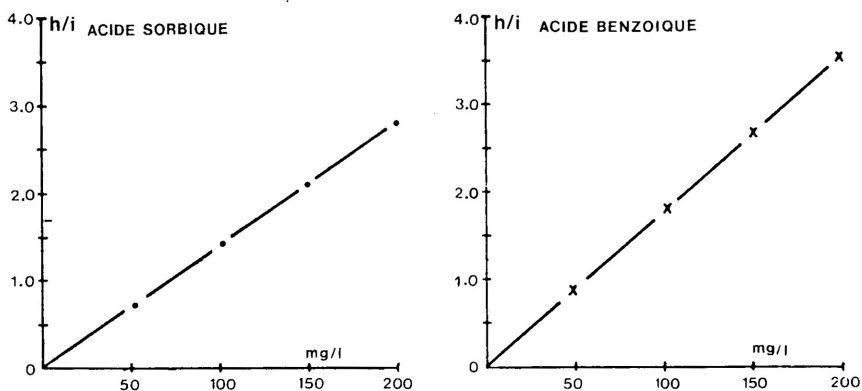


Fig. 2. — Courbes d'étalonnage des acides sorbique et benzoïque
h : hauteur de chaque acide ; i : hauteur de l'étalon interne.

CONCLUSION

La méthode proposée permet de déterminer par chromatographie en phase gazeuse avec une colonne capillaire les acides benzoïque et sorbique en une seule opération. La méthode est rapide et parfaitement reproductible.

Note reçue le 12 juillet 1984.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BERTRAND A. et SARRE Ch., 1975. Dosage de l'acide sorbique par chromatographie en phase gazeuse. *Connaissance Vigne Vin*, **9** N° 4, 267-272.
- BERTRAND A. et SARRE Ch., 1977. Dosage de l'acide salicylique dans les vins par chromatographie en phase gazeuse. *Connaissance Vigne Vin*, **11**, N° 4, 345-350.