DOSAGE DE L'ACIDE SORBIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

A. BERTRAND et Ch. SARRE
Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux II
351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)

L'acide sorbique, acide hexadiène-2,4 trans, trans, est un antiseptique autorisé, sous forme libre ou sous forme de sel, comme agent de conservation des vins.

L'acide sorbique est dosé dans le distillat du vin, soit par spectrophotométrie d'absorption à 256 nm, soit par colorimétrie après oxydation en dialdéhyde malonique que l'on fait réagir avec l'acide thiobarbiturique pour donner un composé de couleur rouge mesuré à 532 nm. Une étude comparative de ces méthodes a été effectuée par CAPUTI et **al.** (1974). Dans un cas comme dans l'autre, les substances volatiles doivent être éliminées car certaines d'entre elles sont susceptibles de gêner le dosage (MANDROU et **al.**, 1975) ; pour ce faire, le distillat est évaporé à sec, l'acide sorbique reste dans le résidu sous forme de sorbate de calcium.

Dans la pratique, on utilise fréquemment la méthode approximative de GUIMBERTEAU (1962) séparant l'acide sorbique par chromatographie sur papier après extraction du vin par l'éther. Cette méthode rapide est souvent suffisante pour déterminer si la teneur en acide sorbique est inférieure à la limite légale. La méthode proposée est une application de cette technique qui est rendue quantitative par l'utilisation d'un étalon interne (l'acide undécanoïque) et la mise en œuvre de la chromatographie en phase gazeuse.

MATERIEL ET METHODE

Colonnes : Diéthylène glycol succinate + acide phosphorique (DEGS—H_3PO_4) 5 p. 100 + 1 p. 100 ou Diéthylène glycol adipate + acide phosphorique (DEGA — H_3PO_4) 7 p. 100 + 1 p. 100 ; enrobés sur Gaschrom Q 80-100 mesh.

Le tube, en acier inoxydable (4 m x 1/8 de pouce), est préalablement traité par le diméthyldichlorosilane (Hautala et Weaver, 1969).

Le débit d'azote dans la colonne est d'environ 20 ml par minute. La température du four est fixée à 175 °C.

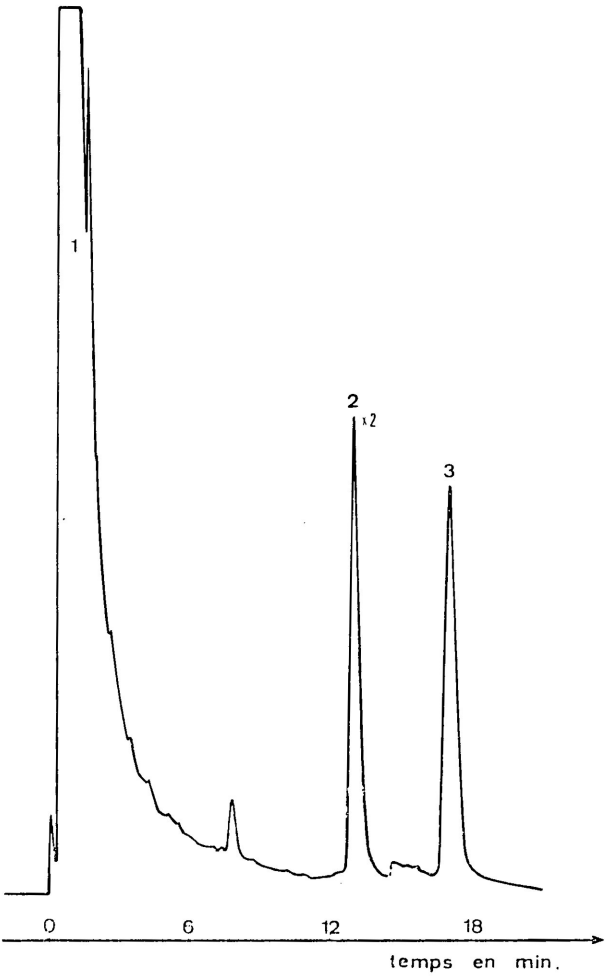


Fig. 1. — Chromatogramme de l'extrait par l'éther d'un vin contenant de l'acide sorbique. Conditions opératoires : colonne D.E.G.S.—H_3PO_4 (1/8'' x 4 m) température du four 175 °C. Identification des pics : 1. solvant + substances volatiles ; 2. acide sorbique ; 3. acide undécanoïque (étalon interne).

Les chromatographes sont équipés de détecteurs à ionisation de flamme et d'injecteurs dont les inserts sont en pyrex.

Préparation des échantillons : Afin d'améliorer la précision des dosages, nous avons utilisé un étalon interne rajouté au vin avant toute opération. Il s'agit de l'acide undécanoïque dont le temps de rétention est voisin de celui de l'acide sorbique (fig. 1), cet acide est en solution à raison de 1 g par litre dans l'alcool à 95 p. 100.

Dans un tube à essai en verre de 40 ml environ de volume, bouchant émeri, nous introduisons :

— 20 ml de vin,

— 2 ml de la solution d'étalon interne,

— 1 ml d'acide sulfurique au tiers.

Après agitation par retournements, nous introduisons 10 ml d'éther éthylique dans le tube. L'extraction est effectuée par agitation du tube pendant 5 minutes. Après décantation on prélève 2 µl de la phase éthérée afin de les injecter dans le chromatographe.

Préparation d'un milieu de référence : Dans un vin dont le chromatogramme d'un extrait à l'éther ne présentait aucun pic sortant au niveau de l'acide sorbique, nous avons rajouté 100 mg par litre de ce composé et nous l'avons traité comme il est indiqué précédemment.

Expression des résultats : soit

H : la hauteur du pic de l'acide sorbique dans le milieu de référence ;

h : la hauteur du pic de l'acide sorbique dans l'échantillon de vin analysé ;

I : la hauteur du pic de l'étalon interne dans le milieu de référence ;

i : la hauteur du pic de l'étalon interne dans l'échantillon de vin analysé ;

La concentration S de l'acide sorbique dans l'échantillon de vin analysé est donnée par la formule :

$$S = 100 \times \frac{h}{H} \times \frac{I}{i} \text{ en mg par litre.}$$

Etude de la reproductibilité du dosage : Nous avons analysé dans les conditions précédemment définies, 10 échantillons du même vin, afin de déterminer la reproductibilité du dosage ; les résultats sont reportés dans le Tableau I.

TABLEAU I

Etude de la reproductibité du dosage de l'acide sorbique

(Calculée pour 10 échantillons du même vin)

h : hauteur du pic de l'acide sorbique ;

i : hauteur du pic de l'étalon interne.

Moyenne du rapport h/i	Ecart maximum à la moyenne (p. 100)	Ecart type :	Erreur type de la moyenne : sm	Coefficient de variation : $\frac{sm \times t_{0,05}}{m} \times 100$
0,649	5,24	0,017	0,006	2,02

Proportionnalité entre la hauteur du pic et la concentration de l'acide sorbique : Afin de vérifier que la hauteur du pic de l'acide sorbique était portionnelle à la concentration initiale dans le vin, nous avons ajouté à un vin n'en contenant pas, différentes quantités d'acide sorbique.

Les résultats des analyses montrent (Tableau II) que cette proportionnalité est satisfaisante.

TABLEAU II

Proportionnalité entre la hauteur du pic et la concentration d'acide sorbique

h : hauteur du pic de l'acide sorbique ;

i : hauteur du pic de l'étalon interne.

Quantité d'acide sorbique rajoutée (mg par l)	$\frac{h}{i}$ mesuré	$\frac{h}{i}$ théorique
25	0,28	0,28
50	0,51	0,55
100	1,06	1,10
200	2,22	2,20
300	3,60	3,30

Comparaison du dosage chromatographique et du dosage spectrophotométrique.

Nous avons reporté dans le Tableau III le résultat des dosages spectrophotométriques et chromatographiques de 12 vins contenant de 2 à 200 mg par litre d'acide sorbique.

TABLEAU III

Comparaison des dosages chimique et chromatographique de l'acide sorbique

(Les résultats sont exprimés en mg par litre)

Echantillon n°	Méthode chimique	Méthode chromatographique
1	5	2
2	80	78
3	180	172
4	76	75
5	208	202
6	149	144
7	72	74
8	26	30
9	110	108
10	104	99
11	124	131
12	114	111

Discussion des résultats : Il est plus simple de doser l'acide sorbique par injection directe du vin dans le chromatographe, mais, les résultats ainsi obtenus ne sont pas plus précis et d'une part, dans le cas de vins sucrés, l'extraction par l'éther évite que les sucres pyrolysés dans l'injecteur ne donnent des artéfacts susceptibles de gêner les dosages ; d'autre part, dans le cas où la concentration en acide sorbique est faible, il est possible d'injecter des quantités plus importantes de phase éthérée sans avoir sur les chromatogrammes un pic de solvant ou de substances volatiles présentant une traînée gênant la mesure des pics, comme cela se produirait si le vin était injecté directement.

CONCLUSION

La chromatographie en phase gazeuse permet de doser de manière rapide l'acide sorbique des vins, après addition d'étalon interne et extraction par l'éther, et la précision du dosage est presque aussi bonne que par les autres méthodes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CAPUTI A., UEDA M. et TROMBELLA B., 1974. Determination of sorbic acid in wine, **J. A.O.A.C., 57**, 4, 951-953.

GUIMBERTEAU G., 1962. Méthode pratique de caractérisation et d'estimation de l'acide sorbique dans les vins, **Ind. Alim. Agric., 79,** 99-101.

HAUTALA E. et WEAVER M.L., 1969. Separation and quantitative determination of lactic, pyruvic, fumaric, succinic, malic and citric acids by gas chromatography., **Anal. Biochem., 30,** 32-39.

MANDROU B., ROUX E. et BRUN S., 1975. Constituants volatils perturbant le dosage de l'acide sorbique dans les vins, fruits et produits dérivés. **Ann. Fals. Exp. Chim., 725**, 29-48.