La recherche et le dosage du gallate de propyle (progalline P) dans les corps gras alimentaires

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

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **40 (1949)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983796

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Literatur

[1]) *R. Viollier,* Jahresbericht über die Lebensmittelkontrolle im Kanton Basel-Stadt 1933, S. 16, siehe auch Z.U.L. **69,** 190 (1935).
[2]) *Ch. Lepiere* und *A. De. Carvalho,* Zeitschr. angew. Chemie, 44. Jahrgang, Nr. 50, S. 968 (1931).
[3]) *G. Hinard* und *M. Boury,* Ann. fals. **26,** 134 (1933).
[4]) *G. Hinard,* Ann. fals. **23,** 344 (1930).
[5]) *H. Bull* und *L. Saether,* Chem. Ztg. **34,** 733 (1910).
[6]) *G. Lunde* und *E. Mathiesen,* Z.U.L. **66,** 435 (1933).
[7]) *R. Marcille,* Ann. fals. **26,** 398 (1933).
[8]) *H. Hadorn* und *Rob. Jungkunz,* diese Mitt. **40,** 61 (1949).
[9]) *H. Hadorn* und *Rob. Jungkunz,* Pharm. Acta Helv. **23,** 361 (1948).
[10]) *H. Lüers,* Z.U.L. **24,** 683 (1912).
[11]) *J. Bellier,* Ann. chim. anal. appl. **4,** 4 (1899).
[12]) *L. Adler,* Z.U.L. **23,** 676 (1912).
[13]) *F. F. Shelley,* Analyst. **50,** 182 (1925).
[14]) *H. D. Richmond* und *A. D. Powell,* Analyst. **50,** 285 (1925).
[15]) *H. A. Caulkin,* Analyst. **50,** 285 (1925).
[16]) *H. Hadorn* und *Rob. Jungkunz,* diese Mitt. **40,** 96 (1949).
[17]) *Pritzker* und *Rob. Jungkunz,* diese Mitt. **33,** 75 (1942).

La recherche et le dosage du gallate de propyle (progalline P) dans les corps gras alimentaires

par *J. Terrier* et *J. Deshusses*
Laboratoire cantonal (Genève)

Bien avant que le problème de l'oxydation des graisses et des huiles ait retenu l'attention des techniciens, on avait observé que certaines conditions de stockage prévenaient ou favorisaient les effets de la lumière et de l'air sur les matières grasses, mais depuis qu'on a précisé les facteurs qui entrent en jeu dans l'oxydation des matières grasses et que la notion de substances antioxydantes s'est imposée, l'industrie chimique propose l'utilisation de certaines substances naturelles ou synthétiques pour prévenir les phénomènes de rancissement.

La liste des antioxydants est très importante et le nombre de brevets considérable [1]). Peu de ces corps cependant présentent l'ensemble de qualités requises pour leur utilisation dans l'industrie des denrées alimentaires car, outre leur activité, ces corps doivent être dépourvus d'odeur, de goût et surtout de propriétés toxiques.

Deux corps ressortent nettement de la liste: l'acide gallique sous forme d'esters et l'acide nor-dihydroguaiarétique.

Cette première note sur l'analyse des antioxydants a pour objet le dosage du gallate de propyle connu sous le nom de progalline P.

Le pouvoir antioxydant des esters de l'acide gallique semble avoir été découvert par Boehm et Sabalitschka. Boehm et Williams, Golumbic et Mattil, Lea, Hilditsch et d'autres ont confirmé l'activité des esters de l'acide gallique (esters éthylique et propylique). D'autres esters, octylique, dodécylique, hexadécylique entre autres, ont été préparés et leur pouvoir antioxydant étudié.

L'ester éthylique a subi, avec succès semble-t-il, l'épreuve de l'expérience pratique pour combattre la rancidité du lait en poudre par incorporation de 0,01 à 0,03 % d'ester au lait avant sa concentration. La rancidité du beurre et d'autres graisses peut être retardée par l'emploi de cet ester.

L'ester propylique est proposé pour la stabilisation des huiles et graisses diverses. Selon les huiles, la concentration de l'ester doit être de 0,03 à 0,15 %.

Réactions du gallate de propyle

Cet ester se présente sous la forme d'une poudre grisâtre perdant 10,5 % de son poids par chauffage à 120°.

L'ester desséché à 120° fond à 147,5—148°, il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone et les huiles.

Les réactions colorées suivantes permettent d'identifier l'ester propylique:

1. Le chlorure ferrique à 10 % développe une coloration bleue dans la solution aqueuse de l'ester. Limite de sensibilité de cette réaction: 0,06 mgr.
2. Solution sulfurique de m-nitrobenzaldéhyde (0,1 gr. dans 10 cm^3 d'acide concentré). Ce réactif donne une coloration rouge cerise avec l'ester propylique. On peut encore déceler la présence de 0,04 mgr. avec cette réaction en prenant toutefois la précaution de n'utiliser que 0,1 cm^3 de réactif et de ne chauffer qu'à peine le mélange. Cette coloration est due au radical propyle.
3. Formaldéhyde-acide sulfurique concentré. La solution aqueuse de l'ester mélangée à quelques gouttes de formaldéhyde donne un anneau rose après addition d'acide sulfurique concentré de manière que les deux couches se superposent. Cette réaction est peu sensible.
4. Cyanure de potassium 10 %. La solution de l'ester additionnée du réactif développe une coloration rose.
5. Sels de bismuth. Le nitrale de bismuth donne un précipité jaune insoluble dans l'eau.

Recherche et dosage de la progalline dans les matières grasses alimentaires

a) Recherche qualitative

Dans sa circulaire n° 29 du 3 septembre 1948, le Service fédéral de l'hygiène publique a indiqué comment procéder à celle-ci:

10 gr. d'huile ou de graisse fondue sont agités pendant 1 à 2 minutes dans un cylindre de verre avec 10 cm^3 d'alcool à 95 %. On laisse les couches se séparer puis on ajoute quelques gouttes d'une solution de cyanure de potassium à 10 %. En présence d'une teneur de 0,01 au minimum, il se produit une coloration rouge violacé virant au jaune brun.

b) Dosage de la progalline

Nous avons tiré parti du fait que la progalline est soluble dans l'eau alors que son complexe avec le nitrate de bismuth y est insoluble pour établir une méthode de dosage. Cette méthode comporte nécessairement l'extraction de la progalline du corps gras d'une part, l'obtention d'une solution aqueuse de ce composé pour le précipiter et le doser sous forme de son complexe avec le bismuth d'autre part.

Pour opérer l'extraction, nous avons pensé que par une agitation du corps gras avec un dissolvant de la progalline, non miscible avec le corps gras et d'une densité nécessairement différente, nous avions des chances d'arriver à nos fins, ce qui a bien été le cas. Nos premiers essais ont été entrepris en utilisant l'eau comme liquide d'extraction, mais ceux-ci nous ont rapidement démontré que ce mode de faire conduisait à un rendement nettement insuffisant. A la suite de cet échec, nous avons eu recours à l'alcool dilué et de bons résultats ont été finalement obtenus avec de l'alcool à 40 %. Avec une concentration inférieure, le rendement est trop faible, avec une concentration supérieure, le corps gras et la solution alcoolique, ayant une densité voisine, la séparation des deux couches, après agitation n'a plus lieu.

Pour l'agitation, nous avons choisi, à la suite d'essais préliminaires, comme agitateur une baguette de verre à laquelle nous avons soudé, formant une hélice simple, une baguette semblable, de 45 à 50 mm. de longueur et comme récipient, un bécher de 400 cm^3 de forme basse. Une vitesse de rotation de 250 à 260 tours par minute convient très bien pour assurer d'une part l'extraction, d'autre part pour éviter la formation d'une émulsion irréductible.

Il faut en outre, lorsque le corps gras est une graisse, maintenir celui-ci à l'état fondu pendant tout le temps de l'agitation. Il suffit pour cela que le becher plonge dans un récipient contenant de l'eau dont la température est portée juste à quelques degrés au-dessus ou point de fusion de la graisse, c'est à dire 30 à 35° pour une matière grasse douce, genre saindoux, beurre ou margarine et 40 à 45° pour une matière grasse dure, genre oléomargarine. En observant cette condition le trouble de la solution alcoolique contenant la progalline est très peu accusé.

Nous avons également trouvé avantageux, dans le cas d'une huile, de maintenir la température de l'eau du récipient à la température de 25° environ.

Mode opératoire

1. Préparation du réactif bismuthique

On verse sur deux grammes de nitrate de bismuth ($Bi(NO_3)_3$, 5 aq.) 100 cm³ d'eau très chaude et on agite jusqu'à dissolution complète qu'on obtient par addition de 3 à 4 cm³ d'acide nitrique concentré.

Après refroidissement, on ajoute peu à peu de l'ammoniaque à 25 % jusqu'à ce qu'il se produise un léger trouble persistant (6 à 7 cm³ sont nécessaires). On fait disparaître celui-ci par une nouvelle addition de 4 à 5 gouttes d'acide nitrique concentré et on filtre.

2. Extraction et précipitation de la progalline

a) Cas d'une huile

On mesure 50 cm³ d'huile qu'on verse dans un becher de forme et grandeur indiquées plus haut. On introduit 100 cm³ d'alcool à 40 %, on place le becher dans un récipient dont l'eau est chauffée à 25° puis on fait fonctionner l'agitateur pendant 1 heure à la vitesse précédemment indiquée. A la fin de cette opération, on enlève le récipient, on abaisse le becher de façon à permettre aux gouttes provenant de l'agitateur d'y tomber, puis on place le becher dans un bain-marie juste le temps nécessaire pour obtenir une séparation nette et complète en deux couches superposées. Après refroidissement, on procède à leur séparation à l'aide d'un entonnoir à robinet en recuillant la couche sous jacente, avec tous les soins possibles, dans un becher propre, puis on la filtre au travers d'un filtre humide, qu'on lave ensuite avec un peu d'alcool à 40 % ou d'eau tiède. L'huile restée dans l'entonnoir à séparation est alors versée dans le becher initial et on recommence l'opération d'extraction dans les mêmes conditions (si une quantité appréciable d'huile a été récoltée dans le filtre, on perce celui-ci et on reçoit l'huile dans le becher initial en lavant avec l'alcool à 40 % devant servir à la deuxième extraction; l'entonnoir à séparation est lavé de même avec une autre portion de cet alcool.

La solution alcoolique filtrée est évaporée à sec dans une capsule de porcelaine de grandeur convenable, sur un bain-marie et on recommence l'opération avec la solution alcoolique provenant de la seconde extraction et traitée comme la première fois.

On reprend le résidu des deux évaporations successives par de l'eau chaude, on filtre et reçoit le liquide filtré, qui est toujours un peu trouble, dans un becher de 250 cm³, on lave le filtre et amène au volume de 100 cm³. On ajoute 20 cm³ d'acide nitrique 0,05 N, on chauffe jusqu'à ce que l'ébullition commence, on introduit 10 cm³ de réactif bismuthique, on agite vivement au moyen d'une baguette de verre pendant 2 minutes environ; après 5 minutes de repos, on agite de nouveau pendant 1 minute, finalement, après un repos de 5 minutes, on filtre sur un creuset à fond poreux (N°4) taré. Le becher, puis le précipité recueilli

dans le creuset sont lavés avec la solution 0,05 N d'acide nitrique (5 à 6 fois, avec 10 cm³ pour chaque opération). On sèche finalement une heure dans une étuve à la température de 110° et on pèse le creuset après refroidissement.

La quantité de progalline est alors obtenue par la formule:

$$P \times 0{,}4859$$

P étant le poids du précipité

On calcule ensuite le résultat en % ou ‰.

b) Cas d'une graisse

On pèse 50 gr. de graisse dans le becher de la grandeur indiquée et on la fait fondre. On ajoute alors 100 cm³ d'alcool à 40 % et on procède aux opérations d'extraction comme dans le cas de l'huile, avec cette différence qu'on sépare le liquide alcoolique non à l'aide d'un entonnoir à robinet, mais simplement en laissant la couche graisseuse se solidifier complètement, après qu'on a procédé à la séparation nette des deux couches par chauffage au bain-marie et en prenant les mêmes précautions. Lorsque la matière grasse est parfaitement solidifiée, on perce dans celle-ci deux trous à l'aide d'une baguette de verre effilée, l'un juste au dessous du bec du becher, l'autre à l'extrémité opposée. On décante la solution alcoolique dans un becher en prenant soin de la faire passer au travers d'un petit tampon de coton disposé à la partie inférieure du cône d'un entonnoir à filtrer, on lave ensuite deux à trois avec une petite quantité d'alcool à 40 % et on procède pour la suite des opérations exactement comme dans le cas de l'huile. Si le tampon de coton a retenu une quantité de graisse appréciable, on remet celle-ci dans le becher pour la seconde extraction.

Remarque

Les indications numériques données ci-dessus et notamment le volume de réactif bismuthique à employer pour la précipitation conviennent pour la quantité de progalline utilisée en général pour la conservation des corps gras alimentaires soit 0,05 à 0,07 %, correspondant à un poids de précipité de gr. 0,1 à 0,15. Dans le cas où celui-ci dépasserait 0,15 gr., il faudra refaire le dosage en partant d'un volume d'huile ou d'un poids de graisse réduit de moitié.

Nettoyage du creuset

On enlève mécaniquement le plus possible du précipité puis on lave le creuset avec de l'ammoniaque à 10 %; après rinçage avec de l'eau, on verse dans le creuset quelques cm³ de mélange chromique, on place le creuset dans un bécher et on chauffe 20 à 25 minutes dans un bain-marie; le creuset est ensuite lavé avec de l'eau distillée bouillante.

Résultats

Voici quelques résultats obtenus en ajoutant à un corps gras une quantité connue de progalline P et en procédant ensuite au dosage selon le mode opératoire décrit ci-dessus.

Nature du corps gras	Progalline ajoutée gr.	Progalline retrouvée gr.
Graisse douce	0,05	0,0476
Graisse douce	0,0484	0,0467
Graisse dure	0,05	0,047
Saindoux	0,025	0,023
Saindoux	0,035	0,032
Saindoux	0,05	0,0498
Huile	0,0423	0,0393
Huile	0,0534	0,0502

Comme on le voit, les quantités retrouvées sans être rigoureusement les mêmes que celles introduites sont très voisines. L'ordre de grandeur est en tout cas respecté.

Résumé

Nous avons indiqué une méthode de dosage de la progalline P dans les corps gras qui consiste à extraire ce composé avec de l'alcool à 40 %, puis à le précipiter en solution aqueuse et nitrique sous forme d'un complexe de bismuth qu'on sépare, pèse et dont on déduit par le calcul la teneur en progalline.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben zur Bestimmung von Progallin P in Fettstoffen, darin bestehend, dass diese Verbindung mit 40 %igem Alkohol ausgezogen und hernach aus einer wässerig-salpetersauren Lösung als Wismuth-Komplexsalz gefällt wird. Aus der Menge des abgetrennten Niederschlages kann der Gehalt an Prograllin P berechnet werden.

Littérature

[1]) *Wittka:* Antioxydationsmittel und Stabilisatoren für Fette, Chem. Zeit. 1937, p. 386.
Ripert et *Sisley:* La conservation des corps gras, Industrie des corps gras **2,** 104 (1946).