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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 47 (1956)

Heft: 1

Artikel: Recherche des colorants artificiels dans les denrées alimentaires et identification des colorants par chromatographie sur papier : vins, vermouths, apéritifs, liqueurs, sirops et limonades

Autor: Deshusses, J. / Desbaumes, P.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983948

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: 15.07.2025

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

Literatur

[1]) *K. Täufel* und *H. Iwainsky*, Ztschr. analyt. Chemie **136**, 31 (1952).
[2]) *N. Schoorl*, Chem. Weekblad **26**, 130 (1929); Z.U.L. **57**, 566 (1929).
[3]) Halbmikroausführung J. H. van de Kamer, Chem. Weekblad **39**, 585 (1942).
[4]) *K. Sichert* und *B. Bleyer*, Ztschr. analyt. Chem. **107**, 328 (1936).
[5]) *H. Iwainsky*, Z.U.L. **100**, 173 (1955).
[6]) *M. Potterat* und *H. Eschmann*, diese Mitt. **45**, 312 (1954).
M. Potterat, Revue internationale de la Chocolaterie **10**, 1 (1955); Zucker und Süsswarenwirtschaft **8**, 46 (1955).
[7]) *H. Hadorn* und *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **36**, 359 (1945).
[8]) *W. Schoch*, diese Mitt. **42**, 242 (1951).

Recherche des colorants artificiels dans les denrées alimentaires et identification des colorants par chromatographie sur papier.

1) vins, vermouths, apéritifs, liqueurs, sirops et limonades

Par *J. Deshusses* et *P. Desbaumes*
(Laboratoire cantonal de chimie, Genève)

L'addition de colorants artificiels aux vins est une falsification qui est devenue fort rare de nos jours. Il est indispensable cependant de vérifier si les vins n'ont pas subi une telle addition. Pour la recherche des colorants artificiels dans les vins, la méthode suivante est signalée dans le Manuel suisse des denrées alimentaires [1]).

Ajouter 2 ml de bisulfate de potassium à 10 % à 20 ml de vin et un fil de laine de 10 cm de long (ou plus petit si la coloration est faible). Chauffer le vin pendant 10 minutes dans un bain-marie bouillant. Si la laine non mordancée ne se colore pas, le vin ne contient pas de colorants artificiels. En cas contraire, faire bouillir le fil de laine avec de l'eau. Si la coloration de la laine persiste nettement, le vin doit être considéré comme coloré artificiellement; toutefois, une coloration rose sale de la laine ne doit pas être pris en considération. S'il s'agit d'identifier le colorant, on sépare le colorant de la laine au moyen d'ammoniaque à 1 %, puis on fixe à nouveau le colorant sur du coton ordinaire, coton mordancé, laine mordancée, etc.

La Pharmacopée helvétique [2]), 5ème édition, indique une méthode qui n'est guère préférable à la précédente:

Etendre 10 ml de vin à 50 ml avec de l'eau; ajouter 1 ml de bisulfate de potassium à 10 % et faire bouillir 5 minutes avec quelques fils de laine blanche. La laine ne doit pas se colorer — ou se colorer à peine —. Dans aucun cas, elle ne doit rester colorée après avoir été bouillie dans de l'eau.

L'imprécision de ces méthodes est telle que celui qui les appliquerait serait conduit à déclarer comme colorés artificiellement, une foule de vins rouges parfaitement naturels et à juger comme naturels des vins contenant une très faible quantité de colorants artificiels.

Récemment en France, *Portal* et *Bonastre* [3]) conclurent de leur travaux que la méthode officielle française de recherche des colorants dans les vins ne permet de se prononcer que dans le cas de fraude caractérisée car on ne parvient pas avec cette méthode à déceler des quantités de rouge Bordeaux inférieures à 3 mg par litre. Ces chimistes préconisent une méthode qui s'inspire de celle d'Arata complétée par une chromatographie des colorants.

La méthode d'Arata est officielle en Italie. Le mode opératoire suivant est donné par *Garoglio* [4]):

Faire bouillir 100 ml de vin de façon à réduire le volume d'un tiers. Ajouter 5 à 10 ml de bisulfate de potassium à 10 % et un demi-gramme de laine blanche dégraissée. Faire bouillir 5 minutes, décanter le liquide, laver la laine avec de l'eau froide puis faire bouillir le mouchet de laine pendant 10 minutes dans 50 ml d'eau additionnée de 15 à 20 gouttes d'ammoniaque concentrée. Décanter le liquide et le faire bouillir pour chasser l'excès d'ammoniaque. Laisser refroidir puis ajouter de l'acide chlorhydrique (D = 1,1) jusqu'à réaction franchement acide. Introduire dans le liquide un fil de laine de quelques centimètres de long, faire bouillir 5 minutes.

Si la laine lavée à l'eau est colorée distinctement en rouge, on peut conclure à la présence d'un colorant artificiel dans le vin. Si la coloration est faible, il faut extraire le colorant de la laine par l'ammoniaque comme il a été décrit plus haut puis procéder à une seconde fixation sur de la laine en milieu acide, mais il faut prendre garde que pour les vins naturels fortement colorés, la laine peut encore présenter une coloration jaunâtre-brunâtre après 3 démontages.

La méthode Arata est de beaucoup préférable à celles du Manuel et de la Pharmacopée suisse, mais la laine reste parfois, malgré une série de démontages, teintée de coloration jaunâtre à brunâtre qui ne permet pas, surtout dans le cas des vins blancs, de conclure objectivement à la présence ou à l'absence d'une coloration artificielle.

Nous avons repris le problème de la recherche des colorants dans les denrées alimentaires en choisissant comme principe de la méthode la fixation des colorants sur de la laine. *Mottier* et *Potterat* [5]) ont publié une méthode très originale d'extraction des colorants hydrosolubles au moyen de quinoléine en milieu tamponné, suivi d'une identification par chromatographie sur plaque d'alumine. Nous avons constaté que cette méthode d'extraction ne convenait pas dans un grand nombre de cas lorsqu'on veut identifier les colorants par chromatographie sur papier, du moins avec les solvants que nous utilisons. Le retard dans la montée des colorants et la déformation des taches sont parfois trop grands. C'est la raison qui nous a engagé à revenir à la méthode de fixation des colorants sur laine en prenant comme méthode d'extraction celle d'Arata légèrement modifiée.

Mode opératoire

Principe

Les colorants sont fixés sur de la laine en milieu acide. Ils sont extraits de la laine au moyen d'ammoniaque à 2 %. Les colorants sont ensuite séparés et identifiés par chromatographie sur papier.

Extraction des colorants: *A. Vins-vermouths*

Réactifs: Acide chlorhydrique-n
Ammoniaque 2 %
Laine blanche dégraissée.

Faire bouillir 50 ml de vin ou de vermouth de façon à réduire le volume de moitié. Ajouter 25 ml d'eau, 1 ml d'HCl-n et un fil de laine de 50 à 60 cm de long (soit 0,2 g environ). Faire bouillir 5 minutes, puis retirer la laine et la laver sous un filet d'eau. Faire bouillir le fil de laine dans 50 ml d'eau additionnée de 0,2 ml HCl-n pendant 10 minutes. Si l'eau se colore, la jeter et répéter l'opération jusqu'à ce que l'eau ne se colore plus (2 opérations suffisent en général). Laver la laine sous un filet d'eau puis la faire bouillir dans 30 ml d'ammoniaque à 2 % pendant 10 minutes. Enlever la laine et laisser bouillir le liquide pour éliminer l'ammoniaque le plus possible. Porter le volume du liquide à 20 ml avec de l'eau distillée, ajouter 1 ml d'HCl-n puis un fil de laine de 40 cm de long environ. Vérifier que le liquide est acide, puis le porter à l'ébullition pendant 5 minutes environ. Retirer le fil de laine, le bien laver sous un filet d'eau. Extraire le colorant de la laine en la laissant macérer à froid 1 heure dans 10 ml d'ammoniaque à 2 %. Décanter le liquide dans une capsule de porcelaine, laver la laine avec quelques ml d'eau distillée. Verser l'eau de lavage dans la capsule de porcelaine, évaporer à sec sur un bain-marie. Laisser refroidir la capsule. Reprendre le résidu avec quelques ml d'eau distillée, décanter le liquide dans une seconde capsule de porcelaine, évaporer à sec, reprendre le résidu par quelques gouttes d'eau distillée. La solution colorée est prête pour la chromatographie.

Remarque

S'il s'agit de la recherche de traces de colorants, prendre 100 ml de vin et réduire le volume par ébullition à 25 ml. Ajouter 25 ml d'eau distillée, 1 ml HCl-n et un fil de laine de 50 à 60 cm de long. Poursuivre les opérations comme il est indiqué plus haut.

B. Apéritifs, liqueurs, limonades

Ajouter à 25 ml de liqueur ou d'apéritif 25 ml d'eau. Réduire le volume de moitié par ébullition. Ajouter 25 ml d'eau, 1 ml HCl-n et un fil de laine de 50 à 60 cm de long. Poursuivre les opérations comme dans le cas d'un vin.

C. Sirops

Peser 25 g de sirop, ajouter 25 ml d'eau, 1 ml d'HCl-n et un fil de laine de 50 à 60 cm de long. Poursuivre les opérations comme dans le cas d'un vin.

Chromatographie

La méthode choisie est la chromatographie sur papier par voie ascendante. Nous faisons 2 chromatographies dans des solvants différents pour mieux préciser l'identité d'un colorant.

Solvants 1) ammoniaque à 2 % saturée de méthylisobutylcétone.
2) acétone 50 ml, eau distillée 200 ml, HCl conc. 5 ml.

Remarque

Nous utilisons la méthylisobutylcétone fournie par la Maison Shell. Nous avons constaté que les indices Rf des colorants étaient différents de ceux que nous avions précédemment établis, si nous utilisons la méthylisobutylcétone provenant d'autres fournisseurs.

Durée

Arrêter l'expérience lorsque le front du liquide a atteint une hauteur de 23 cm, soit après 4 heures environ, selon la température du local.

Les colorants sont déposés à 3 cm du bord inférieur de la feuille de papier filtre. Les taches ont 5 mm de diamètre et sont distantes les unes des autres de 3 cm. La feuille de papier filtre est roulée en cylindre selon la technique usuelle. La chromatographie s'opère dans un récipient de verre se fermant hermétiquement. Les colorants extraits d'une denrée alimentaire sont identifiés par des colorants de référence qu'on dispose en une série de taches à côté de celle formée par le colorant inconnu.

Sensibilité de la méthode

La méthode décrite permet de déceler et d'identifier sans équivoque 0,5 mg d'un colorant tel que le rouge Bordeaux dans 1 litre de vin rouge ou 0,5 mg de tartrazine dans 1 litre de vin blanc.

Remarques

Le but auquel doit tendre l'analyste est l'obtention d'une solution aussi concentrée que possible en colorants artificiels de façon à ne porter sur le papier filtre qu'une très petite gouttelette de la solution colorée. La faible quantité d'impuretés que contient cette gouttelette n'apporte aucun retard à la montée des colorants et les taches ne présentent aucune déformation.

Lorsque le vin ne contient qu'une minime quantité de colorant (une fraction de milligramme par litre), la solution finalement obtenue pour la chromatographie est peu colorée. Il devient alors nécessaire d'enrichir la tache en colorant

par évaporation d'un volume plus ou moins grand de la solution. Dans ce cas, le colorant est entouré d'une auréole brunâtre et l'on constate un très léger retard dans la montée du colorant.

Lorsqu'il s'agit d'extraire d'une denrée alimentaire un colorant vert dans la composition duquel entre le vert malachite, il est important de ne pas extraire le colorant de la laine colorée par ébullition dans l'ammoniaque à 2 % car on observe dans ce cas la décomposition progressive du vert malachite. Il faut extraire le colorant à froid avec 10 ml d'ammoniaque à 1 %.

Conclusion

La méthode que nous avons mise au point nous a permis de déceler la présence d'un colorant artificiel, le rouge Bordeaux, dans certains vins espagnols.

Résumé

Nous avons appliqué avec succès la méthode Arata légèrement modifiée pour extraire les colorants artificiels des vins, vermouths, liqueurs, apéritifs et sirops. Les colorants fixés sur laine sont extraits à froid par de l'ammoniaque à 2 %. Après purification, les colorants sont séparés et identifiés par chromatographie sur papier. Les formules des solvants utilisés, l'un ammoniacal, l'autre acide, sont indiquées.

Le mode opératoire mis au point permet d'extraire et d'identifier sans équivoque 0,5 mg de colorant dans 1 litre de vin.

Zusammenfassung

In Weinen, Wermut, Likören, Apéritifs und Sirupen vorhandene künstliche Farbstoffe werden nach einer leicht modifizierten Methode von Arata extrahiert und die auf Wolle aufgezogenen Farbstoffe in der Kälte mit 2prozentigem Ammoniak abgezogen. Nach Reinigung werden sie dann auf papierchromatographischem Wege getrennt und identifiziert. – Die Zusammensetzung der dabei verwendeten ammoniakalischen und sauren Lösungsmittel wird angegeben.

Der beschriebene Arbeitsvorgang gestattet den sicheren Nachweis und die Identifizierung von 0,5 Milligramm Farbstoff im Liter Wein.

Summary

For the extraction of artificial dyes from wines, appetizers, spirits and syrups Arata's method has been found useful. The dyes, adsorbed on wool, are eluted by treatment with 2 % NH_4OH in the cold and purified; they are then separated and identified by paper chromatography.

It has thus been possible to extract and identify 0,5 mg of dye in 1 liter of wine.

Littérature

[1]) Manuel suisse des denrées alimentaires, 4e édition française, p. 380.
[2]) Pharmacopoea helvetica, editio quinta, 1949, p. 1114.
[3]) *Portal* et *Bonastre,* Ann. Fals **47**, 341 (1954).
[4]) *Garoglio,* Nuovo trattato di enologia, 1953, tome 3, p. 1085.
[5]) *Mottier* et *Potterat,* ces Travaux **44**, 293 (1953).