

# Dosage des huiles essentielles dans les épices par la méthode de Zäch : étude d'une cause d'erreur

Autor(en): **Deshusses, Jean**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **36 (1945)**

Heft 2-3

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982817>

## **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.

# Dosage des huiles essentielles dans les épices par la méthode de Zäch

## Etude d'une cause d'erreur

Par *Jean Deshusses* (Laboratoire cantonal de Genève)

La méthode de *Zäch* pour le dosage des huiles essentielles dans les épices est une excellente méthode. Joignant un mode opératoire rapide et précis à un appareillage très simple, elle présente de ce fait de sérieux avantages sur les autres méthodes. On pourrait cependant lui faire le reproche de ne pas permettre l'appréciation de la qualité des huiles essentielles, les résultats fournis par cette méthode n'exprimant que la quantité globale de substance volatile dans la vapeur d'eau.

Certains défauts de cette méthode m'étant apparu au cours d'un travail de contrôle, je me suis efforcé d'y porter remède pour en augmenter la précision. Je rappelle d'abord le mode opératoire de *Zäch*:

0,2 g de substance (0,1 g pour le girofle) sont versés dans un ballon avec 25 cm<sup>3</sup> d'eau et quelques fragments de pierre ponce. Le ballon est connecté à un réfrigérant descendant dont le tube intérieur a 30 cm de long et 5 mm de diamètre. 20 cm<sup>3</sup> de distillat sont recueillis dans un erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup>. On ajoute au distillat un volume mesuré de bichromate de potassium 0,5 N (2 cm<sup>3</sup> à 10 cm<sup>3</sup> selon la quantité présumée d'huile essentielle) puis, par petites portions et en agitant, le double volume d'acide sulfurique concentré, le plus souvent 50 cm<sup>3</sup>. 5 à 10 cm<sup>3</sup> d'acide sont versés dans le réfrigérant pour dissoudre l'huile qui s'y est figée. Le mélange chromique s'échauffe fortement. On abandonne le récipient pendant 30 minutes au moins pour que la combustion soit complète. Après oxydation, le mélange est dilué à 1 litre environ, on ajoute 0,25 g de iodure de potassium et on titre l'iode mis en liberté au moyen d'une solution de thiosulfate 0,1 N. Le nombre de cm<sup>3</sup> de bichromate détruit, multiplié par un facteur, variable selon l'épice, donne la quantité d'huile essentielle distillée.

Les facteurs d'oxydation sont calculés de la manière suivante: 10 à 15 mg sont pesés dans un erlenmeyer de 50 cm<sup>3</sup> coiffé d'un petit verre. On fait couler ensuite 10 cm<sup>3</sup> de bichromate de potassium puis, prudemment et en agitant, 25 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. Après combustion, on dose le bichromate non détruit.

Ayant eu besoin de fixer la valeur du facteur d'oxydation pour l'essence de citron, je me suis aperçu que ce mode de faire comportait une erreur plus ou moins grande due à une volatilisation de l'essence au cours de l'introduction de l'acide sulfurique et à l'échauffement qui s'ensuit. Cette erreur est d'autant plus grande que le produit est plus volatil, elle devient maximum lorsque l'huile se trouve en présence de 20 cm<sup>3</sup> d'eau. Pour éviter toute volatilisation de substance,

Appareillage	Substance en mg	Eau cm <sup>3</sup>	Bichromate 0,5 N, cm <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> conc. cm <sup>3</sup>	Facteur
<i>Eugénol</i>					
Zäh	17,6	—	15	50	0,372
id.	17,4	20	12	50	0,393
Bellucci	15,0	—	11	50	0,368
id.	17,2	20	12	50	0,369
<i>Anéthol</i>					
Zäh	17,2	—	14	50	0,353
id.	18,8	20	14	50	0,370
Bellucci	20,8	—	14	50	0,351
id.	18,8	20	14	50	0,352
<i>Oleum cinnamomi ceylanici</i>					
Zäh	21,6	—	15	50	0,336
id.	22,2	20	15	50	0,339
Bellucci	23,8	—	15	50	0,328
id.	22,0	20	15	50	0,328
<i>Oleum caryophylli</i>					
Zäh	16,6	—	12	50	0,385
id.	16,0	20	12	50	0,392
Bellucci	17,4	—	13	50	0,373
id.	16,8	20	11	50	0,374
<i>Oleum citri</i>					
I					
Zäh	16,0	—	12	50	0,377
id.	15,8	20	11	50	0,390
Bellucci	16,0	—	11	50	0,343
II					
Zäh	16,0	—	11	50	0,370
Bellucci	16,2	—	11	50	0,351

j'ai oxydé les huiles essentielles dans un ballon surmonté d'un réfrigérant qu'on adapte au ballon au moyen d'un joint rodé. L'appareil très simple que j'ai utilisé est celui dont on se sert pour le dosage de la cellulose selon *Bellucci* (Manuel suisse des denrées alimentaires 4<sup>e</sup> édition française, p. 121). De cette façon, l'erreur par volatilisation est supprimée.

Je donne les résultats de quelques expériences qui le démontreront. (v. p. 185)

La lecture des résultats des expériences ci-dessus permet de faire les constatations suivantes:

Les facteurs sont constants lorsque l'oxydation se fait dans un récipient muni d'un réfrigérant, que l'oxydation se fasse simplement en présence de bichromate ou d'un volume supplémentaire d'eau.

Les facteurs obtenus en suivant la technique de *Zäch* sont toujours un peu plus élevés lorsque l'oxydation a lieu en présence de 20 cm<sup>3</sup> d'eau, ce qui est l'indice d'une volatilisation de l'huile essentielle.

L'augmentation du facteur sera d'autant plus grande que l'huile essentielle est plus volatile et que la quantité d'huile à oxyder est plus importante. Un facteur qui influence également la volatilisation de l'huile est la façon dont on introduit l'acide sulfurique dans le mélange de bichromate et d'huile. C'est ainsi qu'on diminue les pertes en huile en versant l'acide dans l'erlenmeyer de façon que les parois en soient constamment baignées.

Le tableau ci-dessous permet de comparer les facteurs obtenus par la technique de *Zäch* avec ceux que l'on obtient dans un appareil qui supprime les pertes par volatilisation.

	technique de <i>Zäch</i>	mode opératoire proposé
Eugénol	0,372	0,368
Anéthol	0,353	0,351
Oleum cinnamomi	0,336	0,328
Oleum caryophylli	0,385	0,373
Oleum citri	0,377	0,343

On constate que dans certains cas (Anéthol, Eugénol, Oleum cinnamomi) les différences sont petites, dans d'autres cas (Oleum citri), les différences sont très appréciables.

J'ajoute qu'au cours de ces expériences, je me suis légèrement écarté des conditions précisées par *Zäch* pour l'obtention des facteurs d'oxydation afin de mieux accentuer le phénomène de volatilisation.

Comparons maintenant les facteurs que j'ai obtenus avec ceux de *Zäch* (Ces Trav. 22, 83, 1931):

	Facteurs selon <i>Zäch</i>		Facteurs obtenus
Anis	0,350	Anéthol	0,351
Girofle	0,375	Eugénol	0,369
		Oleum caryophylli	0,373
Cannelle	0,340	Oleum cinnamomi	0,328

Les deux séries de facteurs sont, à peu de chose près, identiques; les différences peuvent provenir de l'origine différente des produits expérimentés. Les facteurs de *Zäch* peuvent donc être conservés.

J'ai étudié ensuite l'importance de cette volatilisation au cours du dosage des huiles essentielles contenues dans les épices.

Pour supprimer les pertes au cours de l'oxydation, on peut, soit modifier l'appareillage de *Zäch* soit, plus simplement, adopter un ballon muni d'un tube réfrigérant (appareil de *Bellucci*).

Dans le premier cas, un ballon de 100 cm<sup>3</sup> à fond plat est relié au réfrigérant au moyen d'un bouchon rodé à travers lequel passe le tube intérieur du réfrigérant de *Liebig*. Au cours de la distillation, le ballon est légèrement déboîté pour éviter une surpression dans l'appareil. Lorsque 20 cm<sup>3</sup> de distillat ont été recueillis, on verse dans le ballon un volume mesuré de bichromate puis on adapte le ballon au réfrigérant. L'acide sulfurique est versé dans le réfrigérant par petites portions, en faisant tourner et en penchant l'appareil pour que l'acide baigne les parois du ballon.

Dans le second cas, on oxyde d'abord les huiles qui ont distillé dans le ballon en ayant soin d'introduire l'acide par le tube réfrigérant et de tourner l'appareil pour que l'acide coule sur les parois du ballon. Après quelques minutes de repos, on enlève le tube réfrigérant puis on place le ballon sous le réfrigérant de *Liebig*. On lave ce dernier avec 5 à 10 cm<sup>3</sup> d'acide qu'on recueille dans le ballon.

Je donne ci-dessous les résultats d'analyses d'épices, analyses faites d'une part selon la méthode de *Zäch*, méthode officielle, et d'autre part selon le mode opératoire que je préconise:

	% d'huile essentielle	
	selon méthode de <i>Zäch</i>	selon méthode de <i>Zäch</i> modifiée
Poivre	1,01	1,13
Girofle	11,70	11,85
Macis	5,89	6,01
Mélange d'épices	2,81	2,82
Mélange d'épices	1,73	1,80
Ecorce de citron	2,39	2,74

Pour les mélanges d'épices, j'ai calculé un facteur moyen (0,366).

Les conclusions qui se dégagent de ces chiffres analytiques me paraissent être les suivantes:

1. Les écarts observés entre les deux procédés sont minimes et négligeables lorsque les épices contiennent peu d'huile essentielle.

2. Les écarts sont minimes lorsque l'huile est peu volatile.

3. Les écarts augmentent notablement lorsque les épices contiennent une forte proportion d'huile essentielle.

4. Les écarts sont très appréciables dans le cas de produits renfermant de l'huile d'écorce de citron.

Sans rien changer au mode opératoire de *Zäch*, je propose, en conclusion finale, de modifier l'appareillage et de recueillir le distillat dans un ballon s'adaptant au réfrigérant par un joint rodé. Si l'on ne veut pas faire la dépense de cette transformation, le plus simple est d'utiliser l'appareil de *Bellucci* en service déjà dans les laboratoires pour le dosage de la cellulose.

### Résumé

1. La méthode de dosage des huiles essentielles dans les épices selon le procédé de *Zäch* est entachée d'une erreur due à la volatilisation de l'huile au cours de l'oxydation chromique.

2. L'erreur est d'autant plus grande que l'huile est plus volatile et que la quantité d'huile à oxyder est plus importante.

3. Pratiquement, pour le contrôle courant des épices, cette erreur est négligeable.

4. Pour éviter ces pertes en huile essentielle, je propose, sans rien changer à la méthode de *Zäch*, d'oxyder les substances volatiles dans un appareil supprimant les pertes par volatilisation. L'appareil le plus simple est celui dont on dispose déjà dans les laboratoires pour doser la cellulose d'après la méthode de *Bellucci*.

### Zusammenfassung

1. Der Bestimmung der ätherischen Öle in Gewürzen nach *Zäch* haftet ein Versuchsfehler an, der auf die Verflüchtigung des Öls während der Chromsäureoxydation zurückzuführen ist.

2. Der Fehler nimmt mit der Flüchtigkeit des Öls und der zu oxydierenden Menge zu.

3. Bei der üblichen Prüfung der Gewürze fällt der Fehler nicht ins Gewicht.

4. Um die Verluste an ätherischem Öl zu vermeiden, schlage ich vor, ohne an der Methode von *Zäch* etwas zu ändern, die Oxydation der flüchtigen Stoffe in einer Apparatur vorzunehmen, mit welcher die Verluste durch eine Verflüchtigung vermieden werden können. Die einfachste dieser Apparaturen ist diejenige, welche für die Bestimmung der Rohfaser nach *Bellucci* verwendet wird.