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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 55 (1964)

Heft: 2

Artikel: Recherche et dosage du diphényle dans les agrumes par chromatographie en phase gazeuse

Autor: Vogel, J. / Deshusses, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982385

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: 02.07.2025

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

Recherche et dosage du diphényle dans les agrumes par chromatographie en phase gazeuse

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

Introduction

En 1949, le Service fédéral de l'hygiène publique avait admis, en vertu des dispositions de l'article 444, alinéa 1 a de l'ODA, l'emploi de papier imprégné de diphényle pour «papillotter» les agrumes; en revanche la vente des fruits traités directement par le diphényle a été interdite. Mais, lorsque l'écorce des agrumes renferme du diphényle, il n'est guère possible de savoir si les fruits ont été directement traités par cet anticryptogamique ou si le diphényle présent dans ces fruits provient du papier dont ils sont enveloppés, car le diphényle étant volatil, les vapeurs doivent se dissoudre dans les huiles essentielles contenues dans l'écorce. Etant donné que le papier imprégné de diphényle est toléré pour envelopper les agrumes, il conviendrait dès lors de fixer la quantité limite de diphényle, en ppm, que les agrumes peuvent contenir, mais aucune teneur limite n'a encore été adoptée en Suisse; elle est de 110 ppm aux USA.

Toutefois, l'emploi du diphényle comme agent conservateur pour les agrumes semble être en régression, ou du moins, les doses actuelles d'emploi semblent être beaucoup plus modérées qu'autrefois car nous ne recevons plus de plaintes concernant l'odeur pénétrante de diphényle que les agrumes dégageaient, il y a quelques années.

Nous avons tenu à faire un contrôle des agrumes vendus à Genève pour connaître les produits chimiques utilisés pour conserver ces fruits et notamment, pour connaître leur teneur éventuelle en diphényle.

Les résultats de nos contrôles concernant l'ortho-phénylphénol ont fait l'objet d'un précédent mémoire (1).

Méthodes de dosage

L'étude préalable des méthodes proposées jusqu'ici pour doser le diphényle nous a fait écarter d'abord les méthodes fondées sur la réaction colorée produite par le chlorure d'aluminium anhydre et l'acide acétique glacial (2), puis celles qui sont basées sur des mesures d'absorption dans l'ultraviolet (3) ou dans l'infrarouge (4), ces méthodes étant peu sensibles ou peu précises.

En revanche, la méthode dont le principe consiste à nitrer le diphényle, puis à réduire le dérivé nitré en une amine qui, après diazotation, est copulée à la N-(1-naphtyl)-éthylène-diamine (5, 6) fournit de bons résultats. Mais elle est trop longue et d'une exécution trop délicate pour être adoptée comme méthode de routine dans le contrôle des agrumes.

A ces méthodes, nous préférons la chromatographie en phase gazeuse qui permet d'obtenir facilement de très bons résultats.

Principe de la méthode adoptée

Le diphényle est séparé par distillation en milieu légèrement acide, il est retenu par passage du distillat, en système continu, à travers une couche de cyclohexane. Après purification du cyclohexane, le solvant est évaporé prudemment jusqu'à un faible volume. Le diphényle est mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse.

Appareils

Evaporateur rotatif sous vide.

Appareil à distiller (figure 1) comportant un ballon rodé de 1 litre, un réfrigérant à reflux et une pièce intercallaire à joints rodés (perforateur) conçue de manière à ce que le distillat puisse traverser une couche de cyclohexane avant de retourner dans le ballon.

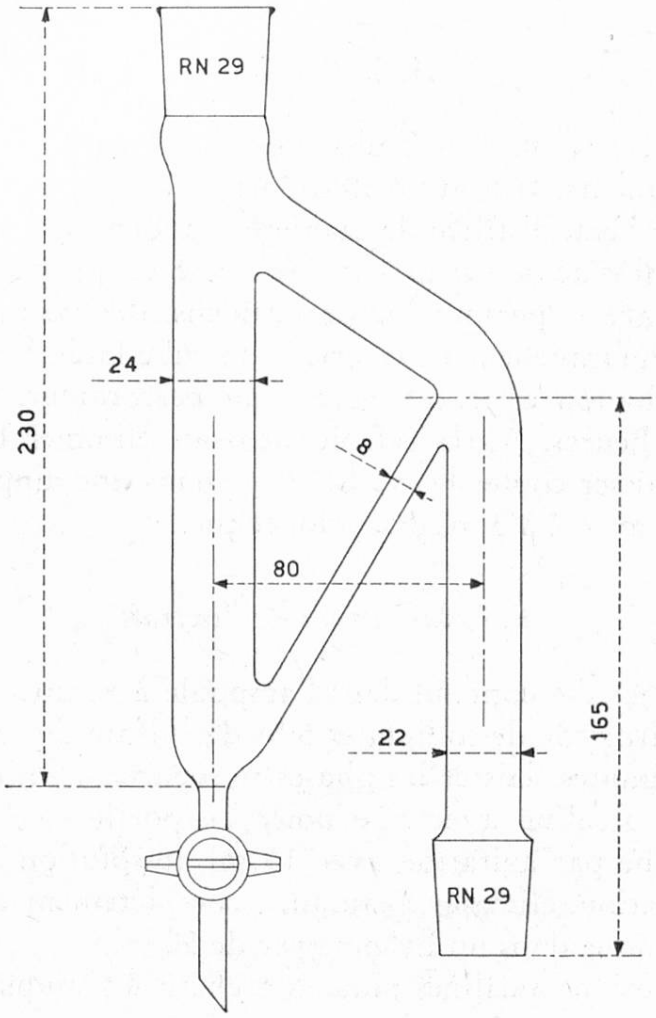

figure 1

Dessin de l'appareil

Chromatographe en phase gazeuse *Perkin-Elmer,* modèle 116 avec détecteur à thermistance.

Produit anti-mousse 424 de Rhône-Poulenc.
Acide sulfurique concentré.
Cyclohexane
Solution d'hydroxyde de sodium à 5 % contenant 5 % de sulfate de sodium.
Solutions de sulfate de sodium à 10 % et à 20 %.
Sulfate de sodium anhydre.
Hydroxyde de potassium.
Solution étalon contenant 500 µg de diphényle par ml de cyclohexane.

I. Mode opératoire pour les oranges, citrons, grape fruits et clémentines

A. Extraction

Peser environ 400 grammes de fruits, détacher l'écorce, peser l'écorce puis la couper en petits fragments. Introduire cette prise dans le ballon rodé de l'appareil à distiller, ajouter de l'eau distillée de manière à avoir un volume total de 500 ml environ. Ajouter 1 ml d'acide sulfurique concentré et quelques gouttes de produit antimousse. Verser dans le perforateur de l'eau distillée jusqu'à ce que son niveau dépasse nettement l'embranchement inférieur du tube latéral, puis 10 ml de cyclohexane. Adapter le ballon et le réfrigérant au perforateur. Porter à l'ébullition assez vive durant 2 heures. Après refroidissement, éliminer l'eau condensée dans le perforateur puis laisser couler le cyclohexane dans une ampoule à robinet de 50 ml. Rincer l'appareil avec 2 à 3 ml de cyclohexane.

B. Purification de l'extrait

Ajouter au cyclohexane contenu dans l'ampoule à robinet 15 ml de la solution contenant 5 % d'hydroxyde de sodium et 5 % de sulfate de sodium. Agiter énergiquement durant 2 minutes, laisser les phases se séparer, éliminer la phase aqueuse. Répéter l'extraction alcaline avec une nouvelle portion de 15 ml. Terminer le lavage du cyclohexane par agitation avec 15 ml de solution à 10 % de sulfate de sodium. Après séparation, éliminer l'eau aussi complètement que possible et laisser couler la phase organique dans un Erlenmeyer de 50 ml.

Conserver les solutions alcalines pour la recherche semiquantitative de l'orthophénylphénol.

Ajouter au cyclohexane un peu de sulfate de sodium anhydre, laisser en contact 10 minutes environ.

Filtrer ensuite en recueillant la solution dans un flacon jaugé de 25 ml; compléter au trait de jauge en lavant au cyclohexane l'Erlenmeyer et le sulfate de sodium.

Prélever deux prises de 10 ml de cette solution, les verser dans deux tubes coniques à centrifuger, ajouter à l'un de ces tubes une quantité connue de diphényle (étalon interne). Concentrer les solutions à faible volume (0,2 ml environ) en plaçant les tubes dans de l'eau à 75 ° environ et en insufflant dans les éprouvettes un faible courant d'air pour chasser les vapeurs de solvant. Conduire cette opération avec prudence, du fait de la volatilité assez grande du diphényle et éviter absolument l'évaporation à sec.

Les solutions sont prêtes pour être chromatographiées.

B' Purification de l'extrait dans le cas des mandarines

Les mandarines contiennent une quantité appréciable de N-méthylanthranilate de méthyle dont le temps de rétention en chromatographie gazeuse est de 25,5 minutes, c'est-à-dire très voisin de celui du diphényle qui est de 27 minutes. Voir figure 2.

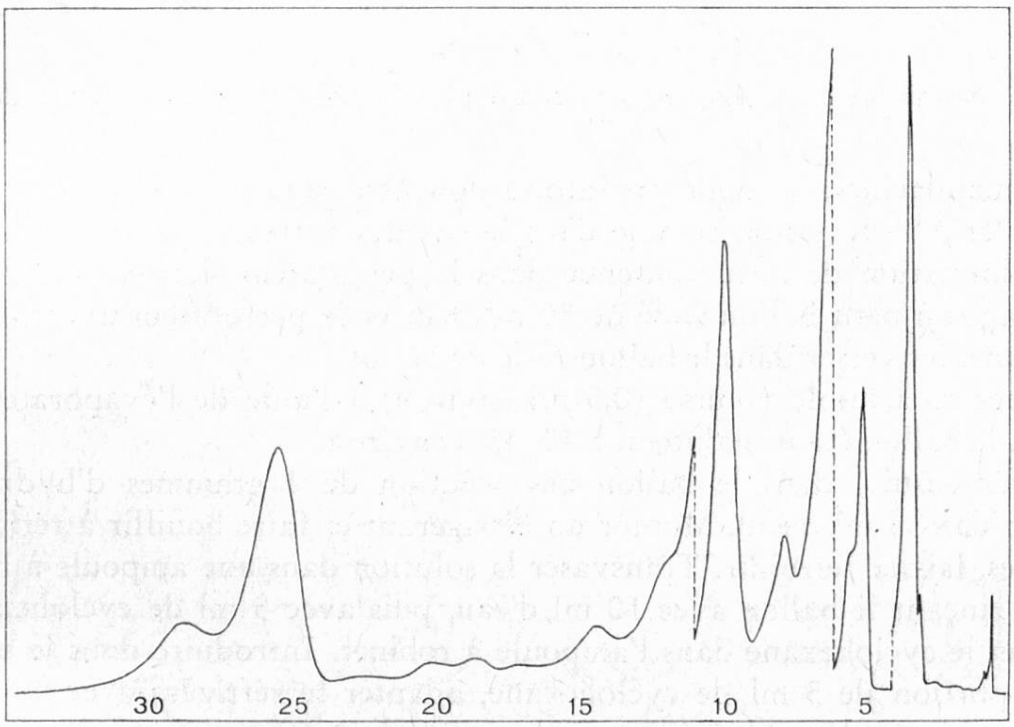

Figure 2 – Chromatogramme no 1

Extrait de mandarine non hydrolysé montrant le pic du N-méthylanthranilate de méthyle apparaissant après 25,5 minutes.

Le N-méthylanthranilate de méthyle doit, en conséquence, être éliminé par une hydrolyse qui le transforme en N-méthylanthranilate de potassium insoluble dans le cyclohexane. Voir figure 3.

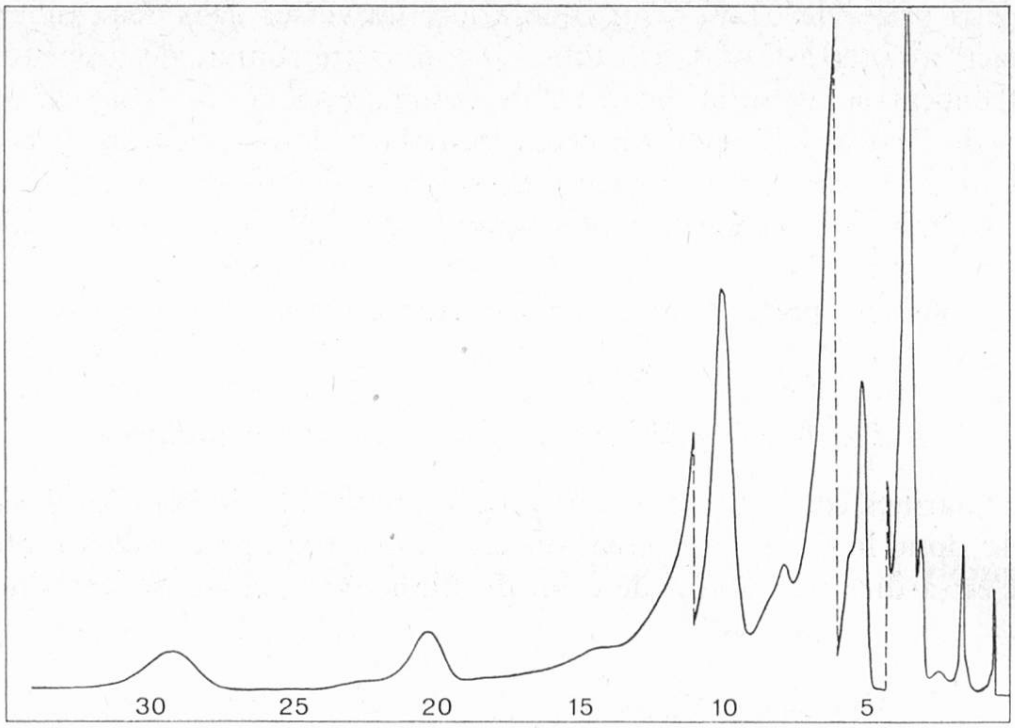

Figure 3 – Chromatogramme no 2

Extrait de mandarine hydrolysé ne contenant plus de N-méthylanthranilate de méthyle.

Pour les mandarines, le mode opératoire doit être modifié de la façon suivante:

Procéder à l'extraction comme dans le cas des autres agrumes. Après distillation et élimination de l'eau contenue dans le perforateur, laisser couler le cyclohexane dans un petit ballon rodé de 50 ml. Rincer le perforateur avec 2 à 3 ml de cyclohexane, les verser dans le ballon rôdé de 50 ml.

Concentrer à faible volume (0,5 ml environ) à l'aide de l'évaporateur rotatif sous vide, le ballon étant maintenu à 40–45 ° environ.

Ajouter ensuite dans le ballon une solution de 4 grammes d'hydroxyde de potassium dans 6 ml d'eau. Monter un réfrigérant et faire bouillir à reflux durant 35 minutes, laisser refroidir. Transvaser la solution dans une ampoule à robinet de 50 ml en rinçant le ballon avec 10 ml d'eau, puis avec 5 ml de cyclohexane; verser l'eau et le cyclohexane dans l'ampoule à robinet. Introduire dans le ballon une nouvelle portion de 5 ml de cyclohexane, adapter le réfrigérant et faire bouillir à reflux durant quelques minutes pour laver entièrement l'appareil, verser le cyclohexane dans l'ampoule à robinet.

Ajouter dans l'ampoule 3 à 4 ml de solution de sulfate de sodium à 20 % et agiter énergiquement durant 2 minutes, laisser les phases se séparer.

Eliminer la phase alcaline inférieure contenant le N-méthylanthranilate de potassium. Laver la phase organique avec 10 ml de la solution contenant 5 % d'hydroxyde de sodium et 5 % de sulfate de sodium, puis avec 10 ml de la solution de sulfate de sodium à 10 %.

Laisser ensuite couler la phase organique dans un petit Erlenmeyer, rincer l'ampoule avec 2 à 3 ml de cyclohexane, sécher avec un peu de sulfate de sodium

anhydre durant une dizaine de minutes, filtrer dans un flacon jaugé de 25 ml et porter au volume en lavant l'Erlenmeyer et le sulfate de sodium avec du cyclohexane.

Terminer le dosage comme il est indiqué pour les autres agrumes.

C. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie se fait dans les conditions suivantes:

Type de la colonne chromatographique	20 % d'Apiézon «L» sur Chromosorb
Longueur de la colonne	2 mètres
Température	220 °
Gaz porteur	hélium
Débit du gaz	104 ml/min
Quantité injectée	5 µl

Le diphényle présente dans ces conditions un temps de rétention de 27 minutes. Voir figure 4.

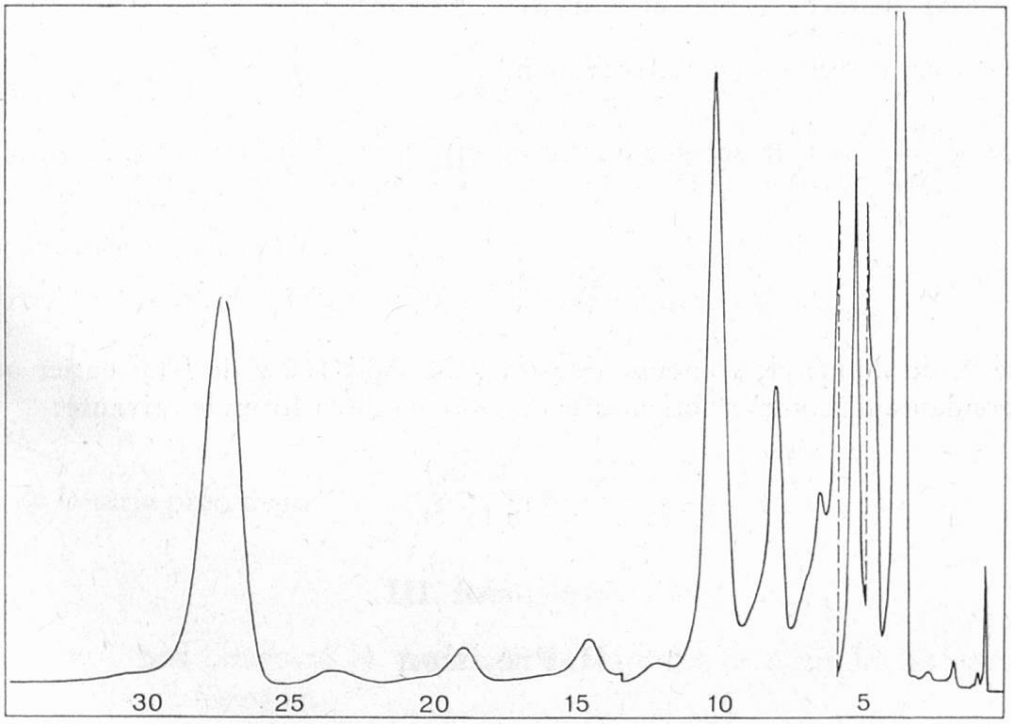

Figure 4 – Chromatogramme no 3

Extrait d'orange du Brésil contenant 12,2 ppm de diphényle (45 ppm dans l'écorce).

D. Etalonnage

Le dosage du diphényle se fait par étalonnage interne comme il est indiqué plus haut.

L'accroissement de la surface du pic du diphényle dû à l'adjonction d'une quantité connue de diphényle permet de calculer la quantité initialement présente.

Cependant, comme il est très difficile d'obtenir par évaporation un volume identique dans les 2 tubes, nous rendons nos 2 chromatogrammes comparables en calculant le rapport de la surface du pic que l'on observe sur les 2 chromatogrammes après un temps de rétention de 10 minutes (composé naturel des agrumes) et l'on introduit ce rapport dans le calcul des surfaces du pic du diphényle des 2 chromatogrammes, soit:

S 1: Surface du pic du diphényle mesurée sur le chromatogramme de la solution contenant l'étalon.

S 2: Surface du pic de la substance dont le temps de rétention est de 10 minutes, mesurée sur le chromatogramme de la solution contenant l'étalon.

S'1: Surface du pic du diphényle mesurée sur le chromatogramme de la solution sans étalon.

S'2: Surface du pic de la substance dont le temps de rétention est de 10 minutes, mesurée sur le chromatogramme de la solution sans étalon.

E: Etalon de diphényle.

Sc: Surface corrigée du pic du diphényle mesurée sur le chromatogramme de la solution sans étalon.

Si $\frac{S\,2}{S'2} = 1$, la surface du pic du diphényle, mesurée sur le chromatogramme de la solution sans étalon, ne subit aucune correction.

En revanche si $\frac{S\,2}{S'2} \neq 1$, la surface du pic du diphényle doit être corrigée au moyen de la formule:

$$Sc = S'1 \cdot \frac{S\,2}{S'2}$$

La quantité X de diphényle contenue dans la prise (soit 160 g de fruit entier ou la quantité correspondante d'écorce) s'obtient alors au moyen de la formule suivante:

$$X = \frac{E\,(Sc)}{S\,1 - Sc}$$

II. Précision

La reproductibilité du dosage a été déterminée sur une série de 10 analyses de mandarines, ce cas étant le moins favorable puisqu'il nécessite une hydrolyse des extraits.

10 prises de 200 grammes de mandarines contenant chacune une adjonction de 10 ppm de diphényle ont été analysées selon la méthode décrite.

Les surfaces des pics dus au diphényle ont été corrigées en fonction de la surface des pics du produit naturel présentant un temps de rétention de 10 minutes, comme il est dit plus haut.

Nous avons obtenu ainsi les valeurs suivantes.

(Surface des pics en mm², écarts et carrés des écarts):

X	ε	ε^2
755	+ 35	1225
715	— 5	25
750	+ 30	900
710	— 10	100
720	0	0
705	— 15	225
700	— 20	400
705	— 15	225
700	— 20	400
740	+ 20	400
$\sum x = 7200$		$\sum \varepsilon^2 = 3900$
$\bar{x} = 720$		

La déviation standard $S = \sqrt{\frac{\sum \varepsilon^2}{n-1}}$ est de $\sqrt{\frac{3900}{9}} = 20{,}8$

Soit ± 2,9 %.

La valeur vraie a 95 % de chance de se trouver dans l'intervalle:

$$I = \bar{x} \pm 2{,}3 \cdot \sqrt{\frac{\sum \varepsilon^2}{n\,(n-1)}} = 720 \pm 2{,}3 \cdot \sqrt{\frac{3900}{90}} = 720 \pm 15{,}2$$

elle est donc estimée à ± 2,11 % près.

Toute mesure a 95 % de chance de se trouver dans la limite:

$$L = \bar{x} \pm 2{,}3 \cdot \sqrt{\frac{\sum \varepsilon^2}{n-1}} = 720 \pm 2{,}3 \cdot \sqrt{\frac{3900}{9}} = 720 \pm 48$$

Soit ± 6,7 %.

Dans le cas de la série précédente, l'écart maximum observé a été de + 4,7 %.

III. Résultats

Nous n'avons pas constaté la présence de diphényle dans les échantillons de mandarines vendues à Genève.

En revanche, dans quelques lots d'oranges, de citrons et de grape fruits, nous avons dosé les quantités suivantes de diphényle:

Fruits et origine des fruits	Diphényle dans l'écorce ppm
Orange, Brésil	45
Orange «Outspan», Afrique du Sud	12,8
Orange «Outspan», Afrique du Sud	0,4
Grape fruit, Californie	21
Citron, Sicile	12

Résumé

Nous avons mis au point une méthode du dosage du diphényle dans les agrumes par chromatographie en phase gazeuse.

Cette méthode consiste à séparer le diphényle par distillation des écorces de fruits en présence d'eau, puis à extraire le diphényle contenu dans le distillat au moyen de cyclohexane, ces opérations étant faites dans un appareil de construction spéciale. Après purification de la solution de cyclohexane et concentration de la solution par évaporation du solvant, l'extrait est soumis à une chromatographie en phase gazeuse dans les conditions précisées dans le mémoire.

Le N-méthylanthranilate de méthyle contenu dans les écorces de mandarines perturbe le dosage du diphényle et doit être éliminé par une saponification au moyen d'hydroxyde de potassium.

Il a été trouvé de 0,4 à 45 ppm de diphényle dans les écorces de certains lots d'oranges en provenance du Brésil et d'Afrique du Sud, dans les grape fruits de Californie et dans les citrons de Sicile.

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode der gaschromatographischen Bestimmung des Diphenyls in Citrusfrüchten ausgearbeitet. In einer Spezialapparatur scheidet man das Diphenyl durch Wasserdampfdestillation der Fruchtschalen ab und extrahiert es aus dem Destillat mit Cyclohexan. Nach Reinigung der Cyclohexanlösung und Konzentrierung derselben wird der Extrakt gemäß den in der Arbeit angegebenen Bedingungen gaschromatographisch untersucht. Der N-methylanthranilsäuremethylester, welcher in Mandarinenschalen vorkommt, stört die Bestimmung des Diphenyls und muß durch Verseifung mit Kalilauge entfernt werden.

Es wurden 0,4 bis 45 ppm Diphenyl in den Schalen gewisser Sendungen Orangen aus Brasilien und Südafrika, Grapefruits aus Kalifornien und Zitronen aus Sizilien gefunden.

Summary

Description of a method for the determination of diphenyl in citrus fruits by gas chromatography.

The methyl N-methylanthranilate present in the peel of tangerines must be eliminated by saponification with potassium hydroxyde.

0,4 to 45 ppm diphenyl were found in the peel of certain oranges from Brasil and South Africa, as well as in the peel of Californian grape fruits and of citrus from Sicily.

Bibliographie

1. *Vogel J.* et *Deshusses J.:* Ces travaux **54**, (4) 330 (1963).
2. *Rajzman A.*: Analyst **85**, 116 (1960).
3. *Steger A. P.* et *Rosselet F.:* Analyst **74**, 89 (1949).
4. *Newhall W. F., Elvin E. J.* et *Knodel L. R.:* Anal. Chem. **26**, 1234 (1954).
5. *Dickey E. E.* et *Green J. W.:* Fourdrinier Kraft Board Institute Appleton, Wis., Project 1108-7-4 (1955).
6. *Bruce R. B.* et *Howard J. W.:* Anal. Chem. **28**, (12), 1973 (1956).