

Laboratoires de la DGCCRF
Dosage des glycols dans les vins

Source : http://www.finances.gouv.fr/dgccrf/01_presentation/activites/labos/2001/glycols.htm

Contexte

Le propan-1,2-diol ou monopropylène glycol (MPG) et l'éthanol-1,2-diol ou monoéthylène glycol (MEG) sont couramment incorporés en tant qu'antigel dans les produits réfrigérants utilisés soit dans les circuits de refroidissement des cuves soit dans les bacs de dégorgement des vins mousseux qui ont subi une seconde fermentation en bouteille. Le MPG est par ailleurs un constituant naturel du vin où il est présent à de faibles teneurs (en moyenne de 5 à 30 mg/l). Le MEG a déjà été observé dans des vins de Catalogne et serait formé par certaines levures. Mais, en règle générale, sa présence est soit frauduleuse (les glycols ont un pouvoir sucrant lorsqu'ils sont incorporés à des doses de 1g/l environ), soit accidentelle en raison de fuite des circuits de refroidissement des cuves. Le diéthylène glycol (DEG) est lui naturellement absent des vins ; il est utilisé comme antigel pour automobiles mais il pouvait être ajouté frauduleusement dans les vins à cause de son pouvoir sucrant. L'ingestion de ces produits purs peut provoquer des lésions rénales, cérébrales, hépatiques, sanguines et péricardiques

Méthodologie

Chromatographie. Les échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse en injection directe, en mode "splitless" avec séparation sur colonne capillaire CP WAX 57 CB 50mx0.25mm et détection en ionisation de flamme. La température de l'injecteur est de 220°C, celle du détecteur est de 220°C et celle du four, de 40°C pendant 8 min, puis 5°C/min jusqu'à 100°C, puis 8 min à 100°C. Le dosage est réalisé par étalonnage interne.

Solution d'étalon interne. L'étalon interne est le butan-1,4-diol. La solution d'étalon interne a une concentration de l'ordre de 10g/l. Pour la réaliser, peser environ 1g de butane-1,4-diol dans une fiole de 100ml et compléter avec de l'éthanol absolu.

La solution étalon. C'est une solution alcoolique comprenant du MPG, du MEG et du DEG à des concentrations voisines de 1g/l. Dans une fiole jaugée de 200 ml remplie à moitié d'éthanol absolu, ajouter environ 200 mg de chaque substance en notant les masses exactes M_{MPG} , M_{MEG} , M_{DEG} . La fiole jaugée est alors complétée avec de l'éthanol absolu. Cette solution est ensuite diluée pour avoir des concentrations voisines 40 mg/l. La linéarité et la répétabilité de cette méthode ont été testées et, après calculs statistiques, les résultats obtenus sont satisfaisants. Les limites de détection (Ld) et de quantification (Lq) ont été déterminées pour chaque glycol ; les résultats sont les suivants :

Produit	Écart type de répétabilité	Limite de détection en mg/l	Limite de quantification en mg/l	Coefficient de réponse du produit R en mg/l
MPG	0,231	2,8	9,3	181,5
MEG	0,634	7,1	24,1	500,6
DEG	0,920	4,7	15,6	315,7

Application aux vins

À 50 ml de vin, on ajoute 0,5 ml de la solution d'étalon interne à 10 g/l. Le mélange est directement injecté dans la colonne.

Résultats

La présence de MEG et de DEG n'a pas été décelée dans les vins mais des quantités de MPG allant de 20 à 55 mg/l ont été mesurées.

Appellation	Teneur moyenne en MPG en mg/l	Teneur moyenne en MEG en mg/l	Teneur moyenne en DEG en mg/l
Entre deux mers	17,6	Nd	Nd
Graves	22,3	Nd	Nd
Chablis	28,6	Nd	Nd
Côtes de Provence	36,5	Nd	Nd
Meursault	24,7	Nd	nd
VdP des Côtes de Gascogne	32,7	Nd	Nd
Vin de table	24,3	Nd	Nd

Ces valeurs se rapprochent de celles trouvées dans les vins de Catalogne par Minguez et al. : moyenne pour les vins rouges 65 mg/l, pour les rosés 43 mg/l et pour les blancs 34 mg/l.

Conclusion

En l'absence de fraude ou d'accident, il n'y a pas naturellement de MEG ni de DEG dans les vins mais le MPG est présent à des doses allant de 20 à 55 mg/l. Cette méthode paraît donc bien adaptée pour déceler rapidement des fraudes éventuelles ou des accidents de vinification. Les limites de quantification élevées pour le MEG et le DEG ne sauraient être gênantes dans le cas où un vin contiendrait du MEG ou du DEG ajouté frauduleusement ou accidentellement car les quantités dosées seraient supérieures à ces limites (pour que le DEG ait un effet sur le goût du vin, il faut l'ajouter dans des quantités de l'ordre du g/l).

TD Mise au point du dosage du monopropylèneglycol d'un Boulaouane par CPG

Conditions opératoires

Gaz vecteur : Débit / pression : Colonne polaire / apolaire : Colonne : Température d'injecteur : Mode d'injection :

Rampes de température :



Détecteur : Température du détecteur :

Fiole étalon

Utilisation d'une solution étalon en étalon interne à $10,686 \text{ g.L}^{-1}$ et d'une solution étalon de MPG à $11,284 \text{ g.L}^{-1}$.

Fiole étalon de 100,0 mL	V / μL	$\rho / \text{mg.L}^{-1}$	A
Butan-1,4-diol	500		0,930
MPG	500		1,636

Fiole échantillon

À 50,0 mL de Boulaouane, ont été ajoutés 500 μL de la solution d'étalon interne à $10,686 \text{ g.L}^{-1}$. Le tout est ajusté à 100,0 mL dans une fiole jaugée. Le mélange est injecté en CPG.

Fiole échantillon	A	$\rho / \text{mg.L}^{-1}$
Butan-1,4-diol	0,942	
MPG	0,855	

Questions

Dessiner les molécules de monopropylène glycol (MPG), monoéthylène glycol (MEG) et de diéthylène glycol (DEG).

Définir les termes suivants :

- Écart type de répétabilité

- Limite de détection

- Limite de quantification

- Coefficient de réponse

Calculer la concentration en MPG contenu dans le Boulaouane