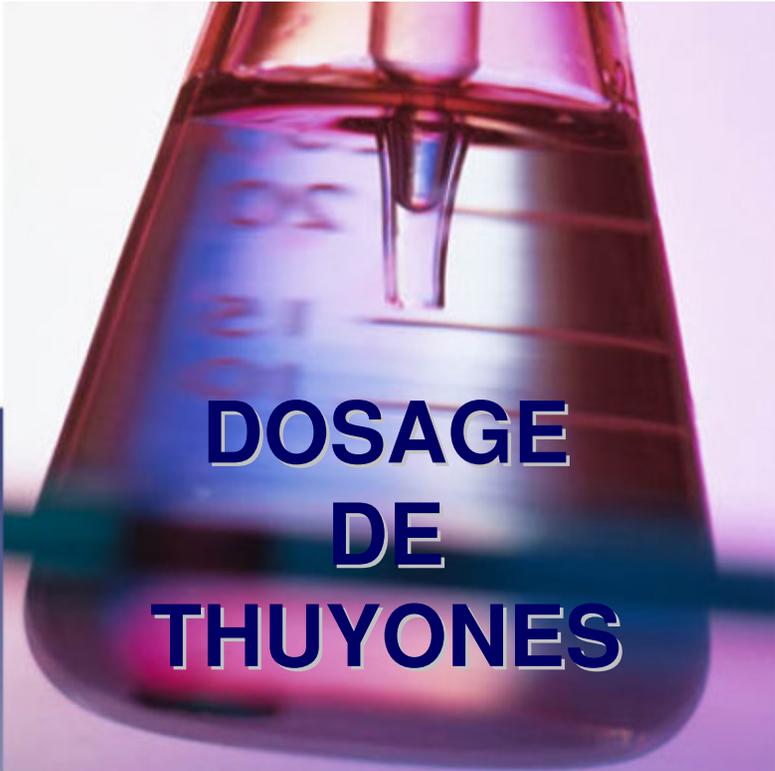


SPIRITUEUX

A BASE

D'ABSINTHE



DOSAGE DE THUYONES

Michel DERBESY - Ramdan BELABBES

SAI CHIMIE - GARDANNE

Jean-Michel HOURSON - Stage 2^{ème} année IUT Marseille



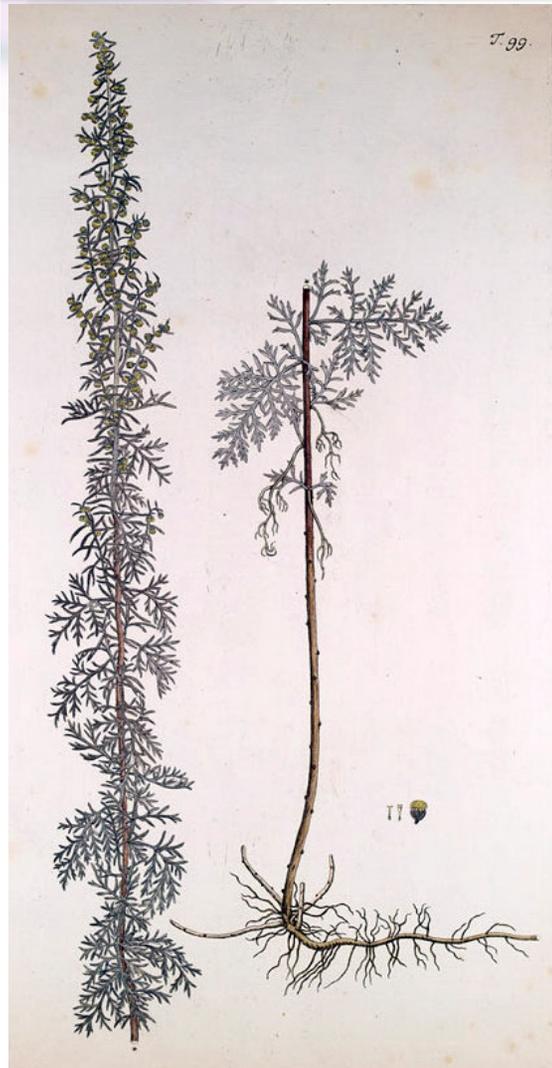
Absinthe

- Une des nombreuses variétés d'armoïse, plante vivace, qui se développe en terrains secs, rocaillieux en Europe, USA, Brésil.



- Constituant caractéristique de H.E. : la thuyone reconnue pour sa toxicité et ses effets nocifs (épileptisante).

Absinthe



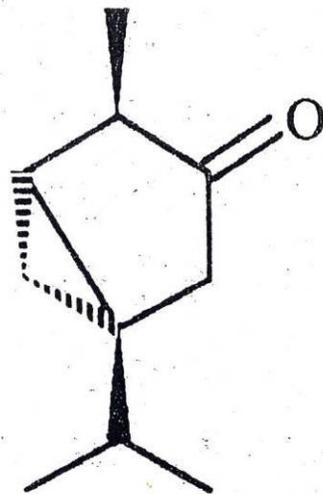
Grande absinthe :
artémisia absinthium



Petite absinthe :
artémisia pontica

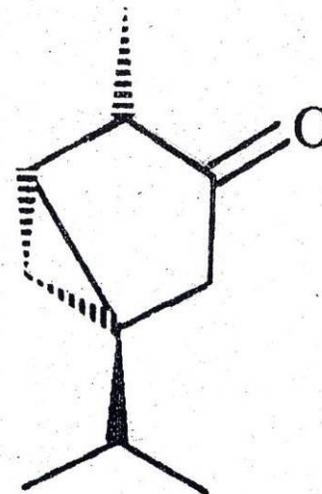
Thuyone

(Cétone monoterpénique)



(-20°)

α thuyone



(+75°)

β thuyone

Thuyone

- Selon les chemotypes, le stade phénologique, la teneur en thuyones peut varier de 0,05 à 0,5 % dans les plantes séchées.
- Généralement, la teneur en thuyones est plus forte dans la petite absinthe, avec le rapport :

$$\alpha / \beta > 1.$$

- Par contre, dans la grande absinthe, le rapport :

$$\alpha / \beta < 1.$$



Réglementation

Conseil de l'Europe – 3ème édition 1981

Lamy Dehove – 501/37 – 2006

Thuyone (α et β) - Limite proposée :

- 0,5 mg/kg dans les aliments.
- 0,5 mg/kg dans les boissons.
- 35 mg/kg dans les amers.
- 25 mg/kg dans les aliments contenant de la sauge.
- 250 mg/kg dans les farces à la sauge.
- 5 mg/kg dans les boissons alcooliques de moins de 25° d'alcool par volume.
- 10 mg/kg dans les boissons alcooliques de plus de 25° d'alcool par volume.



Méthode par extraction

- 200 ml d'échantillon dans 6 à 800 ml H₂O (acidifiée)
- 3 extractions 100 ml CH₂ Cl₂. purex
- phases organiques séchées Na₂ SO₄
- filtrer, concentrer à l'évaporateur rotatif
- ajuster dans une fiole de 5 ml avec étalon interne (Hexanol environ 10 mg)

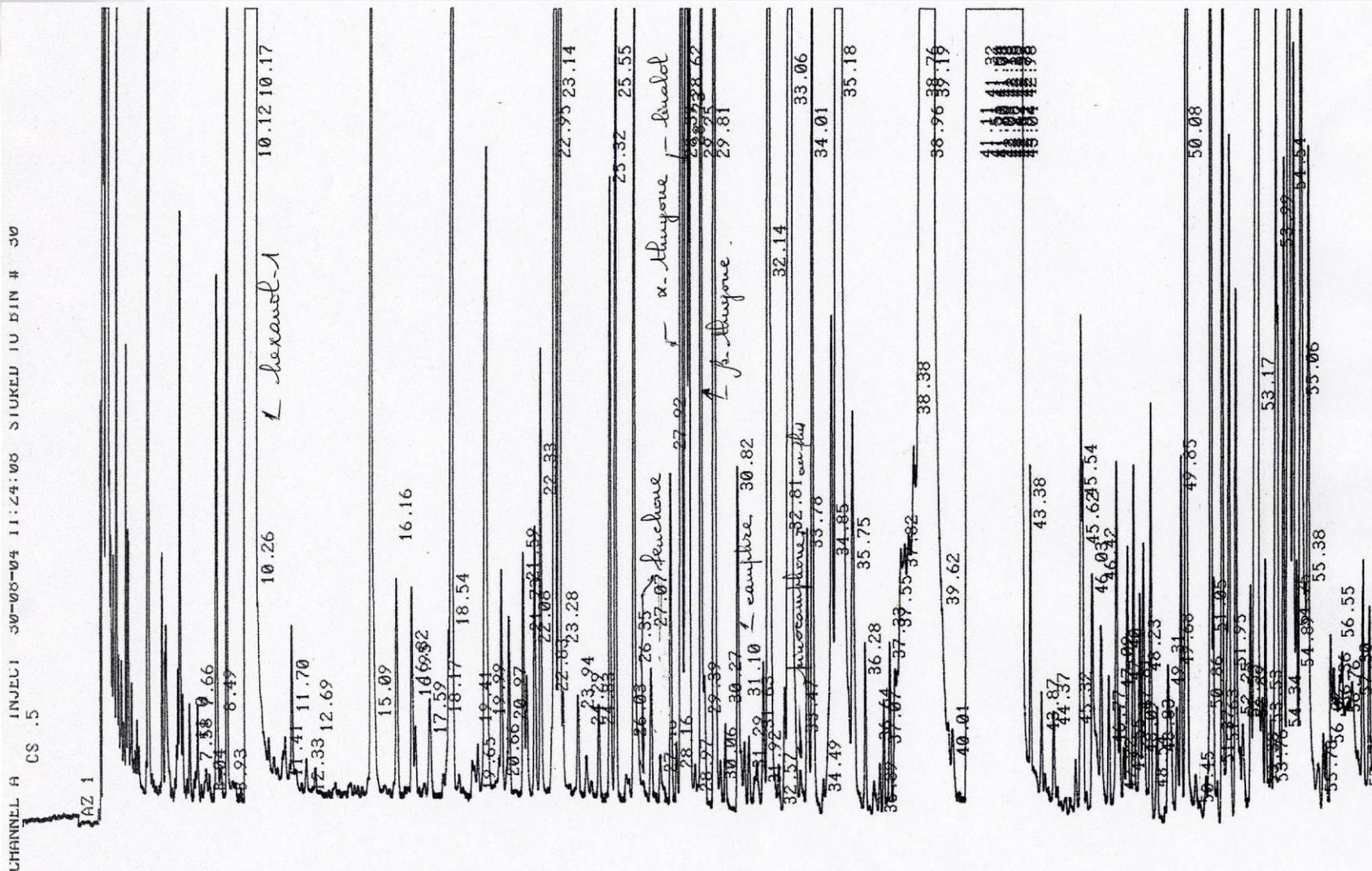


Limites de la méthode

- quantité de l'échantillon et temps de manipulation
- coût des solvants
- choix étalon - rendement d'extraction

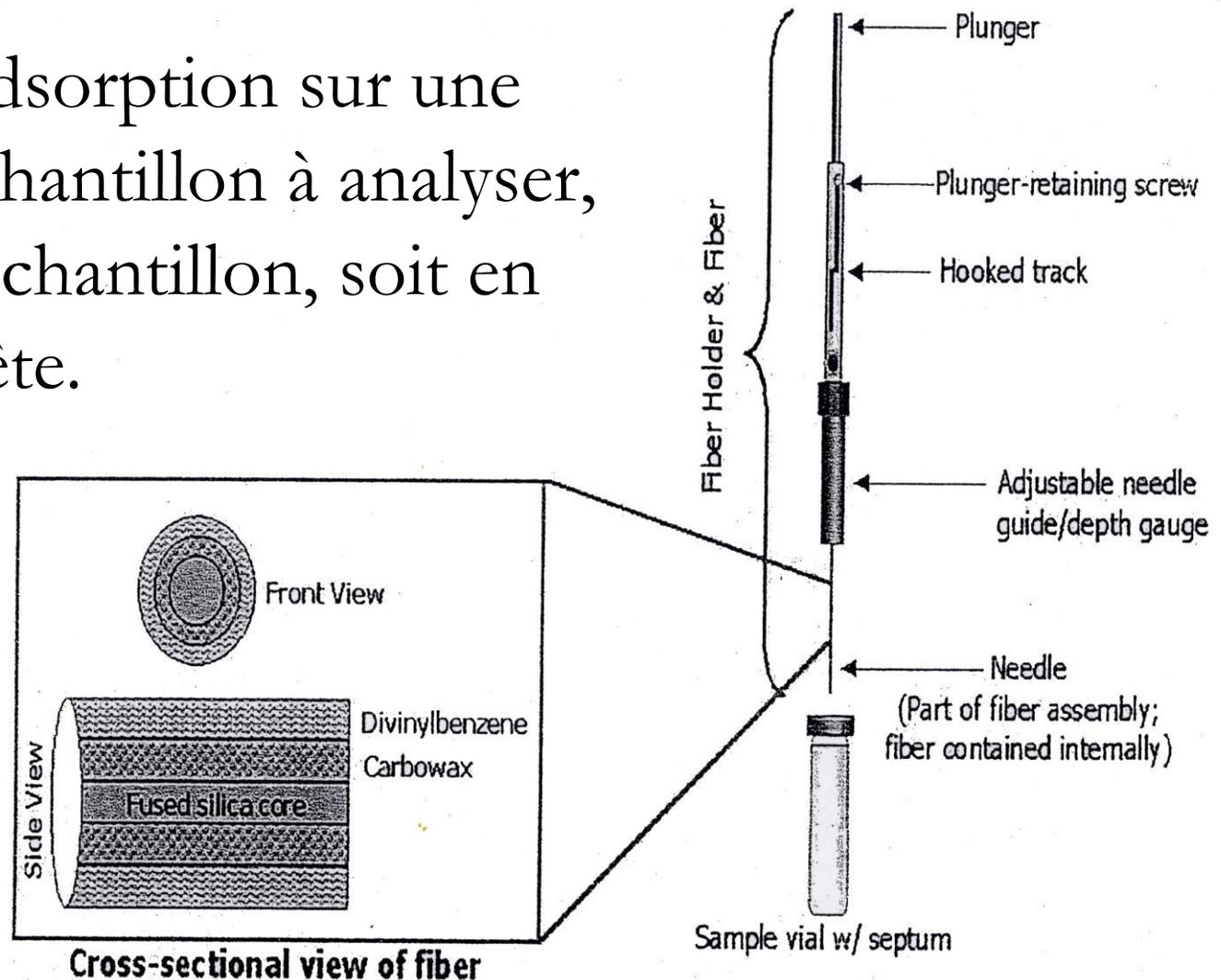


CPG



Analyse par SPME

- Principe : adsorption sur une fibre de l'échantillon à analyser, soit dans l'échantillon, soit en espace de tête.





Avantage de la méthode

- Faible volume d'échantillon (50 ml)
- Étalonnage externe
- Pas de solvant d'extraction
- Rapidité de l'analyse (environ 1 heure)

Optimisation de la méthode

- 1°) Choix de la fibre
 - N° 1 – Divinylbenzène / carboxen, / polydiméthylsiloxane 30 / 50 μm (polaire)
 - N° 2 – Polydiméthylsiloxane 100 μm (Apolaire)

	échantillon Fluka	Fibre 1 polaire	Fibre 2 apolaire
% α	73,9	75,4	78,8
% β	9,3	12,9	11,7
α / β	7,9	5,9	6,8
% fenchone	10,2	5,4	6,5
% camphre	4,3	1,5	1,9

Optimisation de la méthode

- 1°) Choix de la température
 - En espace de tête, la régulation de la température de l'essai est importante.
 - Nous avons retenu 40°C, ce qui est relativement simple à réaliser par un bain thermostaté.

- 2°) Choix du temps de contact

Durée de l'adsorption (min)	Aire en α	Aire en β	% Aire en α	% Aire en β	Stricte superposabilité des chromatogrammes
30	26 196	5 021	73,7	14,2	/
15	25 131	5 204	71,4	14,8	oui
10	25 156	5 168	70,4	14,5	oui
5	21 222	4 166	60,7	11,9	non

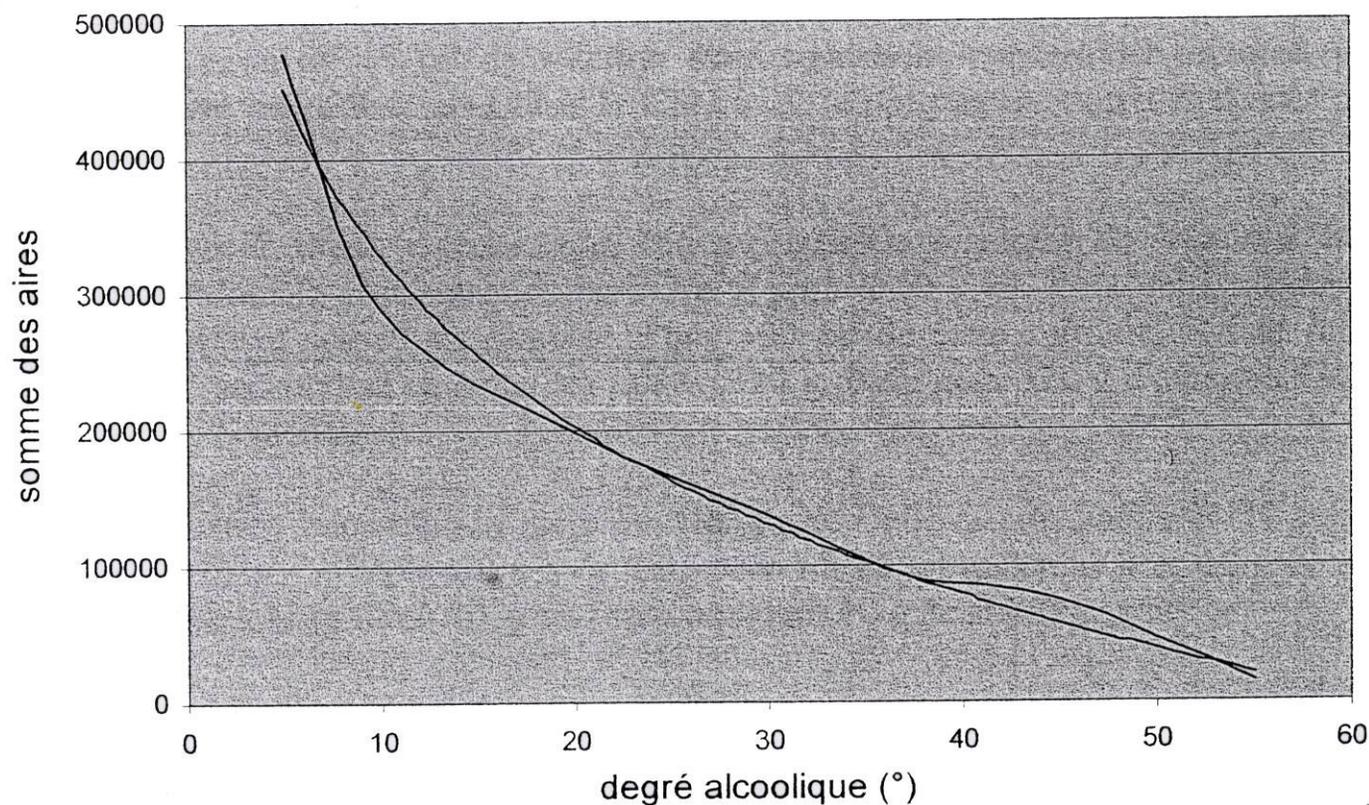


Optimisation de la méthode

- Ajustement de degré alcoolique
 - Les difficultés rencontrées dans nos premiers essais nous ont montré que ce paramètre est essentiel dans la réalisation des dosages.
 - L'étalonnage et les analyses doivent se faire sur des solutions à même degré alcoolique.

Optimisation de la méthode

Somme des aires en Thuyones en fonction du degré alcoolique



Nous avons retenu un degré optimal pour analyse de 25°.



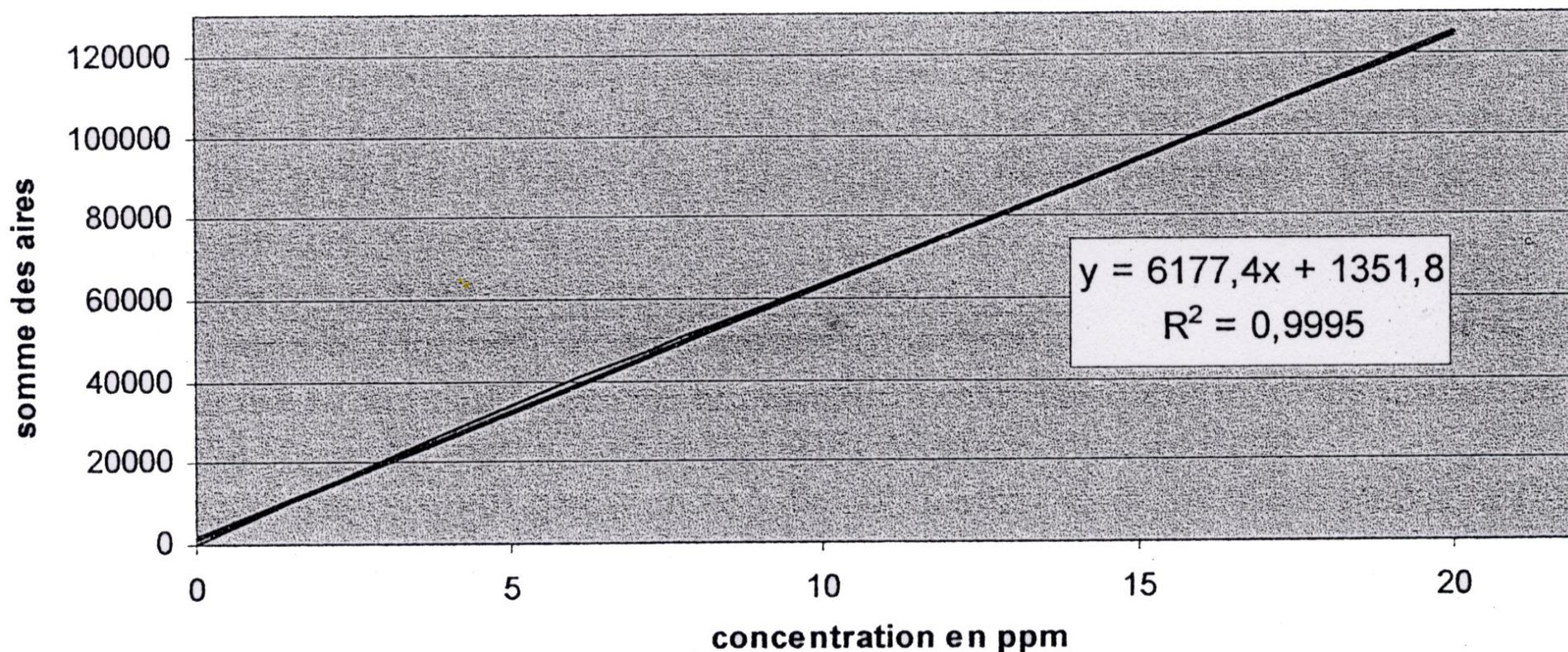
Méthode optimisée

- 20 grammes d'un échantillon ramené à 25°
- Flacon serti de 50 ml – barreau magnétique
- Bain à 40°C sur agitateur magnétique
- Temps de contact : 10 minutes
- Désorption 3 minutes/fuite fermée



Méthode optimisée

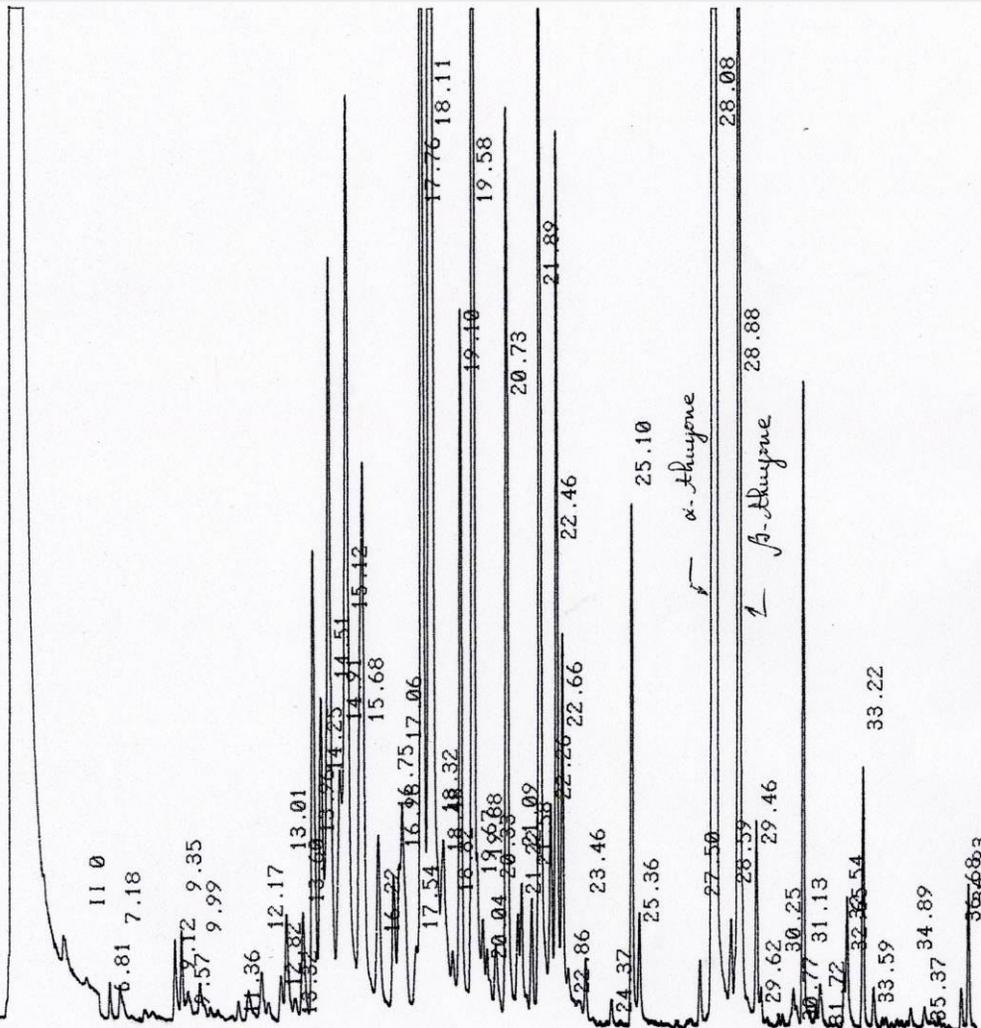
Somme des aires d' α et β Thuyones en fonction de la concentration





CPG

CHANNEL A INJECT 09-06-05 15:26:25 STORED TO BIN # 43
11 1 CS .5



DATA SAVED TO BIN # 43



Résultats comparés

ECHANTILLON	EXTRACTION (ppm)	SPME (ppm)
Macération - 05.04.145	35 ± 2	31 ± 2
Absinthe - 05.05.160	$\leq 0,5$	≤ 1
Absinthe - 05.05.167	$\leq 0,5$	≤ 1
Absinthe - 05.05.039	8 ± 1	$8,5 \pm 1$
Absinthe - 06.05.102	$\leq 0,5$	< 1
Vermouth - 06.05.99	$\leq 0,5$	< 1
Macération - Génépi 06.05.97	$2 \pm 0,5$	$3 \pm 0,5$
Macération Absinthe - 06.05.96	28 ± 2	30 ± 2
Macération USA - 06.05.95	$\leq 0,5$	< 1
Vermouth Dry - 06.05.98	$\leq 0,5$	< 1
Macération Génépi - 06.05.110	$1,5 \pm 0,5$	$2 \pm 0,5$
Macération Grande Absinthe - 06.10.147	$3 \pm 0,5$	$2 \pm 0,5$
Macération Petite Absinthe - 06.10.148	8 ± 1	9 ± 1