

## PRÉSENCE DE DÉRIVÉS DE L'ACROLÉINE DANS UN RHUM A GOÛT ANORMAL

P. DUBOIS, A. PARFAIT \* et Jocelyne DEKIMPE

Station de Technologie des Produits végétaux,  
Centre de Recherches, I. N. R. A.,  
B. V. 1540, 21034 Dijon Cedex

\* Station de Technologie des Produits végétaux, I. N. R. A.,  
97170 Petit-Bourg  
(Guadeloupe)

### RÉSUMÉ

Un rhum présentant un goût anormal a été analysé par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. Deux composés ont été identifiés à l'éthoxy-3 propanal et au triéthoxy-1,1,3 propane, produits d'addition de l'éthanol sur l'acroléine. Ces composés ont déjà été trouvés dans des whiskies « poivrés » dont le goût anormal provient aussi de la formation d'acroléine pendant la fermentation.

Mots clés : *rhum, acroléine, arôme, chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse.*

### INTRODUCTION

La présence d'un goût anormal nous avait été signalée dans certains rhums fraîchement distillés. Leur odeur piquante disparaît par aération, mais en fin de dégustation on peut percevoir un goût que des dégustateurs ont qualifié de « phénolique » ou de « pharmaceutique ». C'est ce que les distillateurs appelleraient le goût d'alambic, qui disparaît d'ailleurs après un temps plus ou moins long.

### MATÉRIEL ET MÉTHODES

Un échantillon de 500 ml d'un rhum piquant aéré, fraîchement distillé et expédié, dans une bouteille en verre, de la Martinique, a été redistillé, jusqu'à élimination presque totale de l'éthanol, dans un appareil en verre comportant une colonne à rectifier de Vigreux de 50 cm.

Le distillat, redilué dans un volume égal d'eau, présentait un goût normal, et les analyses ont porté sur le résidu.

Par extraction à l'éther diéthylique et évaporation totale de ce solvant, nous avons obtenu quelques dixièmes de ml d'un concentré présentant une forte odeur de rhum, mais de goût

TABLEAU I

## Conditions d'analyse du concentré

Chromatographie en phase vapeur	Spectrométrie de masse
Appareil : Perkin-Elmer 880	Appareil : Varian-MAT CH5
Colonne $\left\{ \begin{array}{l} \text{Carbowax 20 M} \\ \text{à 15 p. 100} \\ \text{3 m — 1/8 de pouce} \end{array} \right.$	Séparateur de gaz : Watson-Biemann
Gaz vecteur : Hélium	Température de source : 250°C
Débit : 25 ml/mn	Énergie des électrons : 70 eV
Température programmée de 60 à 180°C à 2°C/mn	Intensité cathode : 100 $\mu$ A

désagréable, même après dilution dans une solution hydroalcoolique à 50%GL. Ce concentré a été analysé en couplage chromatographe en phase gazeuse-spectromètre de masse dans les conditions indiquées au tableau I.

## RÉSULTATS

Le début du chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 1. Deux pics inhabituels encadrent le pic du méthyl-2 butanol et du méthyl-3 butanol qui ne sont pas séparés sur la phase liquide utilisée. Le spectre de masse du composé A, qui est indiqué sur la figure 2, est en bon accord avec celui publié par STENHAGEN *et al.* (1969) pour l'éthoxy-3 propanal. On y retrouve les pics  $M^+ - 1$  ( $m/e = 101$ ) et  $M^+ - 44$  ( $m/e = 58$ ) qui sont caractéristiques des aldéhydes aliphatiques, bien qu'ici le réarrangement d'hydrogène menant à la formation du pic  $M^+ - 44$  se fasse par une voie un peu différente de celle qui est classique, du fait de la présence d'un oxygène en position gamma. Le pic  $M^+ - 28$  ( $m/e = 74$ ) correspond à la perte d'une molécule d'éthylène et n'est autre que le pic parent de l'hydroxy-3 propanal (fig. 3). Ce composé se fragmente à son tour pour donner les ions à  $m/e = 73$  (perte d'un hydrogène), à  $m/e = 45$  ( $+CH_2-CH_2-OH$ ) et à  $m/e = 31$  ( $CH_2 = +OH$ ). Dans le cas de l'éthoxy-2 propanal, le pic à  $m/e = 45$  devrait être, logiquement, plus intense que le pic à  $m/e = 31$ .

Le composé B (fig. 1) est l'acétal de cette aldéhyde : le triéthoxy-1,1,3 propane. Les volumes de rétention et les spectres de masse des deux composés ont été vérifiés par analyse des produits de synthèse correspondants.

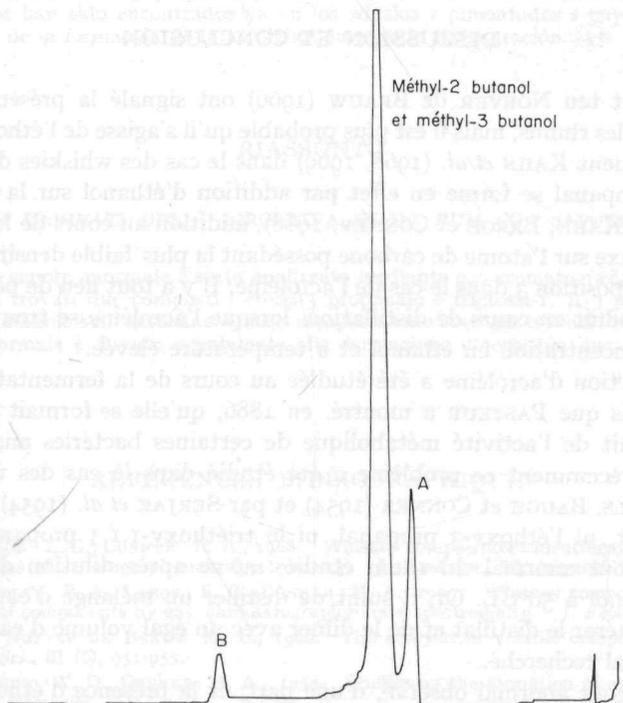


FIG. 1. — Début du chromatogramme de l'extrait de rhum

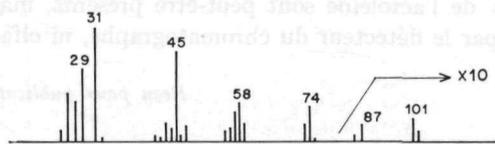


FIG. 2. — Spectre de masse de l'éthoxy-3 propanal

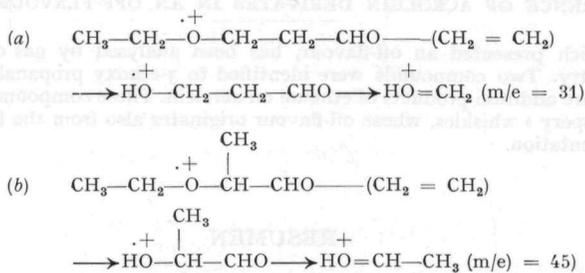


FIG. 3. — Pertes d'éthylène à partir des ions moléculaires de l'éthoxy-3 propanal (a) et de l'éthoxy-2 propanal (b)

MSU LIBRARY

## DISCUSSION ET CONCLUSION

MAARSE et ten NOEVER de BRAUW (1966) ont signalé la présence d'éthoxy-2 propanal dans les rhums, mais il est plus probable qu'il s'agisse de l'éthoxy-3 propanal comme l'indiquent KAHN *et al.* (1968, 1969) dans le cas des whiskies dits « poivrés ». Cet éthoxy-propanal se forme en effet par addition d'éthanol sur la double liaison de l'acroléine (KAHN, LAROE et CONNER, 1968), addition au cours de laquelle le radical éthoxy se fixe sur l'atome de carbone possédant la plus faible densité électronique, c'est-à-dire en position 3 dans le cas de l'acroléine. Il y a tout lieu de penser que cette réaction se produit en cours de distillation, lorsque l'acroléine se trouve en présence d'une forte concentration en éthanol et à température élevée.

La production d'acroléine a été étudiée au cours de la fermentation alcoolique des vins depuis que PASTEUR a montré, en 1886, qu'elle se formait aux dépens du glycérol, du fait de l'activité métabolique de certaines bactéries anaérobies facultatives. Plus récemment ce problème a été étudié dans le cas des whiskies « poivrés » par MILLS, BAUGH et CONNER (1954) et par SERJAK *et al.* (1954).

Cependant, ni l'éthoxy-3 propanal, ni le triéthoxy-1,1,3 propane ne semblent présenter le goût anormal du rhum étudié, même après dilution de ces produits dans de l'éthanol à 50°GL. Or, il suffit de distiller un mélange d'eau, d'éthanol et d'acroléine, d'aérer le distillat et de le diluer avec un égal volume d'eau pour obtenir le goût anormal recherché.

Ainsi, le goût anormal observé, d'une part, et la présence d'éthoxy-3 propanal et de triéthoxy-1,1,3 propane, d'autre part, sont, l'un et l'autre, liés à la présence d'acroléine dans le vin de base. Quant à l'acroléine restée libre, elle doit se retrouver dans les têtes de distillation ou avoir été chassée du distillat lors de l'aération.

D'autres dérivés de l'acroléine sont peut-être présents, mais ils n'ont pu être mis en évidence, ni par le détecteur du chromatographe, ni olfactivement en sortie de colonne.

*Reçu pour publication en mai 1973.*

## SUMMARY

## OCCURENCE OF ACROLEIN DERIVATES IN AN OFF-FLAVOURED RUM

A rum, which presented an off-flavour, has been analysed by gas chromatography and mass spectrometry. Two compounds were identified to 3-ethoxy propanal and 1,1,3-triethoxy propane, which are addition products of ethanol on acrolein. These compounds have already been identified in « pepery » whiskies, whose off-flavour originates also from the formation of acrolein during the fermentation.

## RESUMEN

## PRESENCIA DE DERIVADOS DE ACROLEINA EN UN RON DE SABOR ANORMAL

Un ron que presentaba un sabor anormal ha sido sometido a análisis por cromatografía en fase gaseosa y espectrometría de masa. Han sido identificados dos compuestos, el etoxi-3

propanal y el trietoxi-1, 1, 3 propano, productos de adición del etanol sobre la acroleína. Estos compuestos han sido encontrados ya en los whiskis « pimentados » cuyo sabor anormal procede también de la formación de la acroleína durante la fermentación.

## RIASSUNTO

## PRESENZA DI DERIVATI DELL' ACROLEINA IN UN RUM CON SAPORE ANORMALE

Un rum con sapore anormale è stato analizzato mediante gas-cromatografia e spettrometria di massa. Si son trovati due composti : etossi-3 propanale e trietossi-1, 1, 3 propano, prodotti d'addizione dell' etanolo sull' acroleina. Questi composti sono stati già trovati in whisky « pepati » il cui sapore anormale è dovuto egualmente alla formazione d'acroleina durante la fermentazione.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- KAHN J. H., LAROE E. G., CONNER H. A., 1968. Whiskey composition : identification of components by single-pass gas chromatograph-mass spectrometry. *J. Food Sci.*, **33**, 395-400.
- KAHN J. H., SHIPLEY P. A., LAROE E. G., CONNER H. A., 1969. Whiskey composition : identification of additional components by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Food Sci.*, **34**, 587-591.
- MAARSE H., ten NOEVER DE BRAUW M. C., 1966. The analysis of volatile components of Jamaica rum. *J. Food Sci.*, **31** (6), 951-955.
- MILLS D. E., BAUGH W. D., CONNER H. A., 1954. Studies on the formation of acrolein in distillery mashes. *Appl. Microbiol.*, **2** (1), 9-13.
- SERJAK W. C., DAY W. H., VAN LANEN J. M., BORUFF C. S., 1954. Acrolein production by bacteria found in distillery grain mashes. *Appl. Microbiol.*, **2** (1), 14-20.
- STENHAGEN E., ABRAHAMSSON S., Mc LAFFERTY F. W., editors, 1969. *Atlas of mass spectral data*. Intersc. Publishers, **1**, 275.

MSU LIBRARY