

Georgia Institute of Technology ILL



ILLiad TN: 398408

**Borrower:** BRL

**Lending String:** \*GAT,IWA,UIU,EYW,LHL,NRC

**Patron:**

**Journal Title:** Industries alimentaires et agricoles.

**Volume:** 100 **Issue:**

**Month/Year:** 1983**Pages:** 297-301

**Article Author:** Fahasmane, L., Parfait A., Jouret C., Galzy P.

**Article Title:** Etude de l'acidite volatile des rhums des Antilles francaises

**Imprint:** Paris, Association des anciens élèves de l'École nationale superieure des industries agricoles et alimentaires, Association des chimistes, ingenieurs et cadres des industries agricoles et alimentaires, Commission internationale des industries agricoles

**ILL Number:** 184138201



**Call #:**



50671006453028 , 50671006453036

**Location:** LSC

**ODYSSEY ENABLED**

**Charge**

**Maxcost:** 16.00IFM

**Shipping Address:**

INTERLIBRARY LOAN

BOSTON PUBLIC LIBRARY

700 BOYLSTON ST.

BOSTON, Massachusetts 02116

United States

**Fax:**

**Ariel:**

**Email:**

# CAHIER SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

## Etude de l'acidité volatile des rhums des Antilles Françaises

par L. FAHRASMANE\*, A. PARFAIT\*, C. JOURET\*\*, P. GALZY\*\*\*  
avec la collaboration technique de E. PACE\*\*

### RESUME

Plusieurs types de rhums sont élaborés aux Antilles Françaises. La matière première utilisée (vesou, mélasse, vinasse), les microorganismes impliqués dans la fermentation (levures, bactéries), les conditions de distillation et de conservation influent sur la composition quantitative et qualitative des acides gras volatils de ces différents rhums.

### INTRODUCTION

La fraction correspondant aux acides gras des eaux-de-vie et des boissons fermentées a fait l'objet de nombreux travaux. On peut citer au niveau de sa composition : Dubois P. et Jouret C. (1965), Nykanen L. et coll. (1968) ; de son métabolisme : Suomalainen H. et coll. (1967). Clarke B.J. et coll. (1981) ont plus particulièrement étudié, dans la bière, certains facteurs intéressant la formation des acides hexanoïque, octanoïque et décanoïque.

Le rhum est, aux Antilles Françaises, l'eau-de-vie obtenue à partir de diverses matières premières issues de la canne à sucre (*Saccharum sp*) : le jus de canne ou vesou, le sirop, qui est du vesou concentré, et la mélasse, sous-produit de la fabrication du sucre. En fonction de la matière première mise en oeuvre pour la fabrication du rhum, des conditions de fermentation et de distillation, ainsi que d'un éventuel vieillissement en fûts de bois, on distingue différents types de rhums :

- Le rhum agricole à base de jus de canne ou de sirop. Le rhum issu de jus a une saveur caractéristique rappelant celui du vesou.

- Le rhum industriel à base de mélasse diluée avec de l'eau ; quelquefois la dilution est faite à l'aide d'un mélange d'eau et de vinasse. Son arôme est jugé généralement moins fin, mais plus intense et plus persistant que celui du rhum agricole.

- Le rhum grand arôme ; la vinasse, entrant dans la dilution de la mélasse, peut subir une préfermentation. Ce rhum a un taux de non alcool très élevé. Il est surtout utilisé comme apport aromatique dans les coupages et est élaboré uniquement en Martinique.

- Le rhum léger, comme les rhums industriels, est à base de mélasse ; une fermentation rapide et une distillation à haut degré permettent d'obtenir des distillats relativement peu chargés en non alcool.

- Le rhum vieux est issu de rhum agricole, industriel ou léger et très rarement de rhum grand arôme. Il est conservé dans des fûts de bois de chêne de capacité maximale de 650 litres, durant un temps légal de 3 ans au moins.

Le développement de la chromatographie en phase gazeuse, son couplage à la spectrométrie de masse, ainsi que l'apport de la résonance magnétique nucléaire et de la spectrométrie infra-rouge, liés à l'amélioration des techniques d'extraction des composés volatils ont permis, à de nombreux chercheurs, d'analyser l'arôme du rhum : Shito E. et coll. (1962), Baraud J. et coll. (1963), Maurel A. (1964), Maurel A. et coll. (1965), Stevens R. et coll. (1965), Maarse H. et coll. (1966), Nykanen L. et coll. (1968), plus récemment ter Heide R. et coll. (1981). Parallèlement s'est développé un intérêt croissant pour la connaissance quantitative et qualitative de la fraction des acides gras volatils du fait de son importance organoleptique dans les eaux-de-vie. Dans le rhum, à ce jour, il a été identifié les acides gras courts suivants : acétique, propénoïque ou acrylique, isobutyrique, butyrique, 2 méthyl butyrique, isovalérique, valérique, 2 méthyl pentanoïque, isocaproïque, caproïque, 2 éthyl 3 méthyl butyrique.

\* Station de Technologie I.N.R.A. 97170 Petit-Bourg, Guadeloupe.

\*\* Station de Technologie I.N.R.A. CRA Toulouse, 31320 Auzeville.

\*\*\* Chaire de Génétique E.N.S.A.M., 34060 Montpellier Cédex.

Notons que ce dernier a été considéré comme caractéristique des rhums. Des résultats non encore publiés, obtenus par l'un d'entre nous, montrent que cet acide peut être présent dans d'autres boissons alcooliques.

Trois facteurs principaux peuvent influencer sur l'acidité volatile des eaux-de-vie : les agents de la fermentation (levures et bactéries), la température de fermentation et la distillation. Les sucres de la matière première sont dégradés par des levures alcooligènes, principalement du genre *Saccharomyces* (pour le rhum grand arôme, on a également des levures du genre *Schizosaccharomyces*). A côté des levures indigènes, la levure de boulangerie, introduite depuis plusieurs années, tend à prendre une place prédominante.

L'acidité volatile produite au cours de la fermentation alcoolique est en liaison étroite avec l'espèce et la souche de levure présente. En outre, aux Antilles françaises où les milieux de fermentation sont peu ou mal protégés, des bactéries des genres *Clostridium* et *Lactobacillus*, amenées en partie par la matière première, peuvent se développer (Parfait A. et coll. 1978) et participer à la production d'acides gras volatils.

Des accidents de fermentation dus à des bactéries du genre *Corynebacterium* donnent des rhums acroléinés, présentant une saveur désagréable (Lencrerot. P. et coll. 1982).

L'élévation anormale de la température de fermentation favorise la production d'acidité volatile (Kervegant P. 1946) par les microorganismes.

La distillation est une étape importante dans l'élaboration des eaux-de-vie (Mejane J. et Piquois J., 1975) ; selon les conditions opératoires, elle donne des rhums plus ou moins riches en acides gras volatils.

L'acide 2 éthyl 3 méthyl butyrique, mis en évidence dans les rhums par Lethonen J. et coll. (1977) et ter Heide et coll. (1981), considéré comme caractéristique des rhums, a relancé l'intérêt porté aux acides gras à courte chaîne. La mise au point d'une méthode chromatographique simple et fiable du dosage des acides gras courts nous a permis d'obtenir des résultats exploitables sur les rhums ; c'est une étape nécessaire pour pouvoir mener une étude systématique sur la formation de ces composés dans cette eau-de-vie.

## MATERIELS ET METHODES

Dans le cadre d'un contrôle de routine, des échantillons de rhums ont été sélectionnés pour la détermination de leur acidité volatile. Comme critères de sélection, on a retenu la diversité des types et la provenance. Parmi les échantillons, on a analysé des rhums de coulage (distillat non ramené au titre alcoométrique de commercialisation) et des rhums de stockage ayant subi une durée de vieillissement plus ou moins longue. Des rhums provenant soit de bonnes, soit de mauvaises fermentations ont été également étudiés.

Le dosage par chromatographie en phase gazeuse des acides gras courts comporte deux étapes : la préparation de l'échantillon et le dosage proprement dit.

Après avoir déterminé l'acidité volatile globale par entraînement à la vapeur suivant la technique de Jaulmes P. (1951), on prélève un volume d'échantillon de 60 ml dans le cas d'une eau-de-vie d'acidité volatile égale ou inférieure à 5 méq/l, de 40 ml dans le cas d'une acidité volatile comprise entre 5 et 20 méq/l et de 20 ml si l'acidité volatile est supérieure à 20 méq/l.

Dans le volume d'échantillon ainsi déterminé, on ajoute 1 ml d'acide éthyl 2 butyrique en solution dans l'eau à 1 g/l comme étalon interne. On distille ensuite à la vapeur pour récupérer environ 250 ml de distillat que l'on neutralise exactement à pH 8,3 à l'aide d'une solution de soude décinormale. On évapore à sec sous vide, la température du bain-marie ne dépasse pas 45°C. On reprend par 1 ml d'acide phosphorique normal ; on ajuste avec une ou deux gouttes d'acide phosphorique concentré pour que le pH soit de 1.

Les conditions de dosage par chromatographie en phase gazeuse sont les suivantes :

– Colonne pyrex de 1/4 de pouce de diamètre extérieur et de 1,80 m de longueur.

– Support : chromosorb W-AW 80/100 mesh.

– Phase : 10 % SP 1200 + 1 % d'acide phosphorique.

– Débits : azote 50 ml/mn, hydrogène 40 ml/mn, air 350 ml/mn.

– Températures : four : 105°C ; injecteur : 175°C ; détecteur : 250°C.

La solution de référence est composée d'acides acétique, propionique, propénoïque, isobutyrique, butyrique, isovalérique, valérique, éthyl 2 butyrique, méthyl 4 valérique, caproïque à 1 g/l de concentration dans de l'acide phosphorique décinormal.

Les acides servant de composants témoins ont été obtenus auprès de la société Fluka A.G. dont la pureté garantie est supérieure à 98 % pour les uns et à 99 % pour les autres.

## RESULTATS ET DISCUSSION

La méthode de dosage des acides gras courts utilisés nécessite, au préalable, un traitement des échantillons ; l'ajout d'un étalon interne, avant toute manipulation, contribue à obtenir une analyse quantitativement valable (1 % d'erreur). Quant à la méthode chromatographique, elle est spécifique aux acides gras courts volatils (fig.1).

Le calcul du pourcentage de la somme des acides gras courts, déterminé par chromatographie par rapport à l'acidité volatile totale, montre que les acides gras courts constituent l'essentiel de l'acidité volatile des rhums (tabl. 1). Pour ce calcul, les rhums d'acidité volatile inférieure à 1,6 méq/l, qui correspondent généralement aux rhums légers, ont été différenciés des rhums dont l'acidité volatile est supérieure à 1,6 méq/l ; quant aux rhums de coulage, ils sont examinés séparément, car leur acidité volatile est généralement supérieure à 1,6 méq/l et leur titre alcoométrique est supérieur de 20 à 30°GL par rapport aux deux groupes de rhums précédents dont le titre alcoométrique est d'environ 50°GL.

On note que la méthode chromatographique donne une bonne corrélation pour un rhum de titre alcoométrique élevé (supérieur à 70 °GL) et dont l'acidité volatile est supérieure à 1,6 méq/l. Pour les rhums de titre alcoométrique plus faible (environ 50°GL) et dont l'acidité volatile est supérieure à 1,6 méq/l, le coefficient de corrélation est moins satisfaisant ; le pourcentage supérieur à 100 % n'est pas significatif, car, en prenant un coefficient de sé-

curité  
Quant  
on ob  
rhums  
moins  
diffère  
ne se  
tats.

Figure  
courts  
(1) acé  
lique,  
(7) va  
isocap  
tyrique

|           |
|-----------|
| Rhum :    |
| Rhum :    |
| Rhum de : |

Tableau  
tils de  
l'acidi

|             |
|-------------|
| Rhum agr :  |
| Rhum agr :  |
| 3 ans       |
| Rhum de :   |
| Rhum lég :  |
| Rhum gran : |
| Rhum acro : |
| Rhum acic : |

Tableau  
acétique  
l'acidi



|                          | Acide propionique | Acide acrylique | Acide isobutyrique | Acide butyrique | Acide isovalérique | Acide valérique | Acide isocaproïque | Acide caproïque | Acide 2 éthyle 3 méthyl butyrique |
|--------------------------|-------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------------------------|
| Rhum agricole Martinique | 14,2              | traces          | 28,0               | 18,7            | 17,0               | 1,0             | -                  | 13,6            | 7,0                               |
| Rhum agricole Guadeloupe | 25,5              | -               | 13,5               | 30,0            | 10,5               | 2,2             | -                  | 9,8             | 8,3                               |
| Rhum mélasse             | 27,0              | 7,3             | 8,0                | 25,0            | 5,6                | 2,1             | -                  | 9,0             | 16,0                              |
| Rhum léger               | 29,6              | -               | 14,8               | 13,6            | 13,0               | traces          | 15,4               | 13,6            | traces                            |
| Rhum vieux mélasse       | 20,3              | 9,5             | 12,1               | 15,5            | 10,8               | 1,4             | -                  | 9,5             | 21,0                              |
| Rhum vieux agricole      | 17,7              | 4,0             | 15,2               | 15,7            | 13,7               | 2,1             | -                  | 17,7            | 13,1                              |
| Rhum grand arôme         | 69,4              | 0,3             | 4,1                | 10,8            | 4,2                | 2,3             | -                  | 5,1             | 3,8                               |
| Rhum acroléiné           | 24,1              | 14,3            | 1,6                | 28,2            | 1,1                | 0,2             | -                  | 8,5             | 22,0                              |
| Rhum acide               | 13,4              | -               | 2,7                | 70,5            | 2,6                | 1,0             | -                  | 3,8             | 6,0                               |

Tableau 3. Pourcentage des acides gras courts par rapport à la somme des acides volatils dosés par chromatographie, mis à part l'acide acétique.

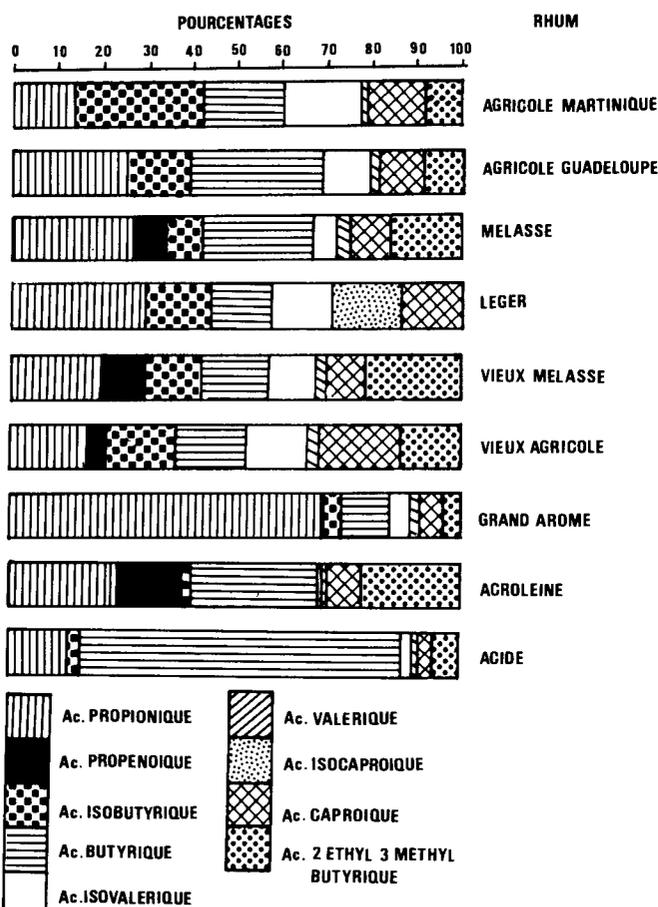


Figure 2. Distribution des acides gras courts pour différents types de rhums hormis l'acide acétique.

- L'acide isovalérique a comme précurseur la leucine (Suomalainen H. et Keranen, 1967) ; il est présent dans des proportions variables mais toujours faibles (fig. 2, tabl. 3). Il y en a d'autant moins que l'activité bactérienne a été forte durant la fermentation.

- L'acide caproïque est, comme l'acide butyrique, un produit du métabolisme lipidique de la levure.

Dans le même tableau (4) figurent les acides du second groupe.

- L'acide propénoïque : sa présence semble aléatoire dans les rhums agricoles et légers ; il est, par contre, très souvent présent dans les rhums de mélasse et dans les

rhums vieux correspondants. La présence de cet acide est très probablement liée à l'activité des bactéries intervenant dans le métabolisme de l'acroléine. L'augmentation de sa fréquence dans les rhums vieux agricoles est due à la pratique de choix des rhums acides pour la mise en vieillissement. Ceux-ci ont parfois subi des accidents de fermentation.

- L'acide valérique est très souvent absent des rhums légers (tabl. 4) du fait de la technique de distillation utilisée ; il est quelquefois absent des rhums agricoles de la Guadeloupe. Cet acide, quand il est présent, ne représente pas plus de 3 % des acides gras courts, mis à part l'acide acétique, ce qui représente des concentrations de l'ordre du millième de milliéquivalent par litre (tabl. 4).

- L'acide isocaproïque n'est présent que dans les rhums légers et dans certains échantillons de rhum grand arôme, en quantité faible de l'ordre du millième de milliéquivalent par litre.

- L'acide 2 éthyl 3 méthyl butyrique est très souvent absent des rhums légers et fréquemment présent dans les autres types de rhum. Il a été considéré comme caractéristique des rhums (Lethonen J. et coll., 1977) ; des travaux récents non encore publiés montrent que cet acide peut se retrouver dans d'autres boissons alcooliques à des concentrations moindres. Son absence dans le rhum léger serait due à la technique de distillation.

## CONCLUSION

Il apparaît à la lumière de ces résultats que certains acides gras courts volatils peuvent être considérés comme des constituants normaux du rhum ; les acides acétique, propionique, butyrique, caproïque sont toujours présents ; les acides isobutyrique, isovalérique, valérique et 2 éthyl 3 méthyl butyrique le sont dans de nombreux cas. L'équilibre de ces acides et l'acidité volatile globale sont certainement les deux facteurs essentiels de la qualité des rhums sous l'angle des acides gras.

Il faut rappeler que les rhums grand arôme sont particulièrement riches en acide propionique et présentent une composition relative en acides gras très différente des autres rhums ; de même, les proportions des divers acides gras semblent varier au cours du vieillissement et pourraient être imputables, en particulier, aux phénomènes d'oxydation et d'hydrolyse.

