

ÉTUDE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES CONSTITUANTS VOLATILS DU RHUM

P. DUBOIS et J. RIGAUD

Station de Technologie des Produits végétaux,
7, rue Sully,
21034 Dijon Cedex

RÉSUMÉ

Les alcools secondaires et les phénols volatils ont été étudiés dans le rhum par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

L'utilisation d'un diviseur de débit placé en sortie de colonne de chromatographie a permis de sentir les composés élués pour divers extraits de rhum, et de détecter des composés caractéristiques qui ont été identifiés par CPV-SM à la β -damascénone *trans* et à l'un de ses isomères.

On propose une méthode simple pour la préparation d'extraits caractéristiques et concentrés pour l'analyse en CPV.

Les principaux constituants volatils des eaux-de-vie sont des dérivés aliphatiques : alcools, aldéhydes, acides, esters et acétals, qui proviennent du métabolisme microbien des acides α -cétoniques et des lipides. La distillation et le vieillissement modifient les concentrations relatives de ces divers constituants, et apportent d'autres composés tels que dérivés du furane et phénols volatils. A cet égard, le rhum a une composition très semblable à celle des autres eaux-de-vie, d'autant que le jus de canne et la mélasse ne semblent pas posséder de composés particuliers (YOKOTA et FAGERSON, 1971). Nous avons donc recherché s'il était possible de repérer des constituants caractéristiques au sein d'autres catégories de substances, et notamment parmi les alcools secondaires et les phénols. Par ailleurs, notre travail a porté sur l'identification d'un constituant très caractéristique des rhums, en nous inspirant des travaux effectués au début de ce siècle par MICKO (1908). Enfin, nous avons fait des essais d'extractions sélectives en vue de la mise au point de techniques quantitatives d'analyse.

REVUE
AGRICOLE
DE
FRANCE

I. — ALCOOLS SECONDAIRES

Le butanol secondaire est toujours plus abondant dans les rhums que dans les whiskies (SUOMALAINEN et NYKANEN, 1970) ; il semble en être de même pour le *n*-pentanol-2 (LIEBICH *et al.*, 1970) et pour le *n*-heptanol-2 (ALLAN, 1973).

Nous avons retrouvé ces composés en quantités importantes dans certains rhums, en même temps qu'un autre alcool secondaire, le *n*-heptén-1 ol-3. L'origine de ces composés est mal connue, mais on peut penser que des méthyl carbinols à nombre impair d'atomes de carbone sont susceptibles de se former par des voies semblables à celles qui mènent à la formation, par les moisissures, des méthylcétone de certains fromages (DAY, 1967).

Quoi qu'il en soit, ces composés ne semblent pas présenter de propriétés odorantes particulières.

2. — PHÉNOLS VOLATILS

Les phénols simples identifiés dans les eaux-de-vie sont indiqués sur le tableau I où ils sont classés en fonction de leurs structures (fig. 1).

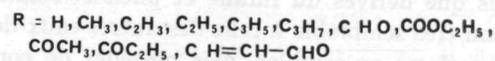
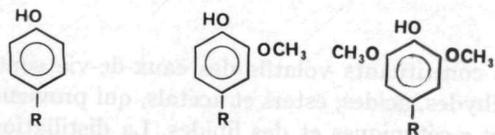
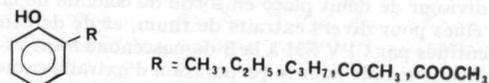


FIG. 1. — Structures des phénols volatils des eaux-de-vie

Dans les huiles de fusel du whisky, BRAUS et MILLER (1958) ont identifié des traces de phénol et d'*ortho*-crésol ainsi que des quantités plus appréciables de gaïacol, de méthyl-4 gaïacol et d'éthyl-4 gaïacol. Dans les rhums blancs, DUBOIS *et al.* (1972) ont identifié le gaïacol, l'éthyl-4 phénol, l'éthyl-4 gaïacol, le vinyl-4 gaïacol et le propyl-4 gaïacol. Plus récemment, nous avons trouvé dans des rhums grand arôme,

des quantités semble-t-il très importantes d'éthyl-4 gaïacol, de propyl-4 gaïacol et de salicylate de méthyle. On peut penser que ces composés se forment au cours de la fermentation alcoolique comme l'ont montré STEINKE et PAULSON (1964).

Tous les autres phénols semblent provenir uniquement de la lente dégradation de la lignine des bois de fût.

Ces phénols volatils participent certainement de façon très significative à l'arôme du rhum, mais il semble peu probable qu'ils puissent apporter la note caractéristique qui permet de distinguer un rhum d'un autre alcool lors de dégustations.

TABLEAU I

Phénols volatils des eaux-de-vie

	Rhum	Whisky	Cognac
Phénol	4-7-10	2-9-11	—
Méthyl-4 phénol	4-10	9	—
Éthyl-4 phénol	4-7-10	6-9	—
Hydroxy-4 benzaldéhyde	—	—	5
Gaïacol	4-7-10	2-9	—
Méthyl-4 gaïacol	4-7-8-10	2-9	—
Vinyl-4 gaïacol	4	—	—
Éthyl-4 gaïacol	4-7-10	2-9	—
Eugénol	4-7-8-10	9	—
Isoeugénol	4-7	—	—
Propyl-4 gaïacol	4-10	—	—
Vanilline	4-7	1-2-6	3-5
Vanillate d'éthyle	4-7	—	—
Acétovanillone	4	—	—
Propiovanillone	4	—	—
Coniféraldéhyde	4	1	3-5
Diméthyl-2,6 phénol	4	—	—
Éthyl-4 diméthoxy-2,6 phénol	4	—	—
Vinyl-4 diméthoxy-2,6 phénol	4	—	—
Syringaldéhyde	4	1	3-5
Syringate d'éthyle	4	—	—
Acétosyringone	4	—	—
Propiosyringone	4	—	—
Sinapaldéhyde	4	1	3-5
Méthyl-2 phénol	10	2-9	—
Éthyl-2 phénol	—	9	—
Isopropyl-2 phénol	—	9	—
Hydroxy-2 acétophénone	7	9	—
Salicylate de méthyle	7	—	—
Diméthyl-2,6 phénol	—	9	—
Tétraméthyl phénol	—	6	—
Méthyl-6 gaïacol	—	9	—
Hydroxy-2 méthyl-5 acétophénone	—	9	—
Scopolétine	—	1	3-5

- (1) BALDWIN *et al.*, 1967 ; (6) KAHN *et al.*, 1969 ;
 (2) BRAUS et MILLER, 1958 ; (7) LIEBICH *et al.*, 1970 ;
 (3) BRICOUT, 1971 ; (8) MAARSE et ten Noever de BRAUW, 1966 ;
 (4) DUBOIS *et al.*, 1972 ; (9) NISHIMURA et MASUDA, 1971 ;
 (5) JOSEPH et MARCHE, 1972 ; (10) TIMMER *et al.*, 1974.

3. — CONSTITUANT CARACTÉRISTIQUE DU RHUM

Lors d'analyses d'extraits de rhum par chromatographie en phase gazeuse, nous avons repéré olfactivement un composé qui semble être très caractéristique de l'arôme du rhum. Cette détection s'est effectuée grâce à l'emploi d'un diviseur de débit placé en sortie de colonne de chromatographie en phase gazeuse (fig. 2). Une partie du gaz vecteur va vers un détecteur physique, ce qui permet d'obtenir un chromatogramme ; l'autre partie du gaz est dirigée hors du chromatographe, ce qui permet à l'opérateur de sentir les composés élués.

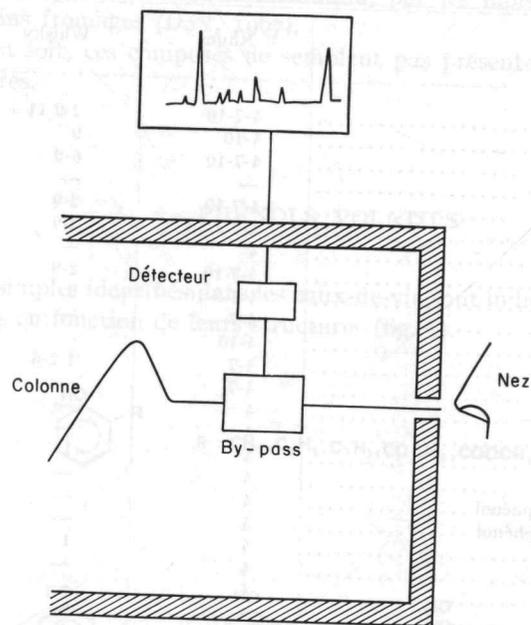


FIG. 2. — Analyse olfactive des effluents d'un chromatographe en phase gazeuse

Sur la fraction neutre d'un extrait de rhum, et sur phase liquide siliconée (OV 225), nous avons obtenu un chromatogramme dont la partie qui nous intéresse fait l'objet de la figure 3. Les principaux pics correspondent, dans l'ordre, au *n*-octanol-1, à l'octanoate d'éthyle, au menthol, au décanoate d'éthyle, au phényl-2 éthanol-1 et à son acétate, au dodécanoate d'éthyle. Au début de l'éluion du pic A, l'odeur perçue est très caractéristique du rhum, puis elle change et évolue vers celle du laurier sauce ou du genièvre. La spectrométrie de masse montre que le pic A est essentiellement dû à la β -damascénone *trans* (fig. 4), comme l'a montré la comparaison avec un échantillon authentique de ce composé, échantillon pour lequel nous remercions les laboratoires de la Société Firmenich.

La β -damascénone *trans* ne sent pas le rhum, aussi nous avons piégé les constituants responsables du pic A de la figure 3, et nous les avons réinjectés sur une colonne

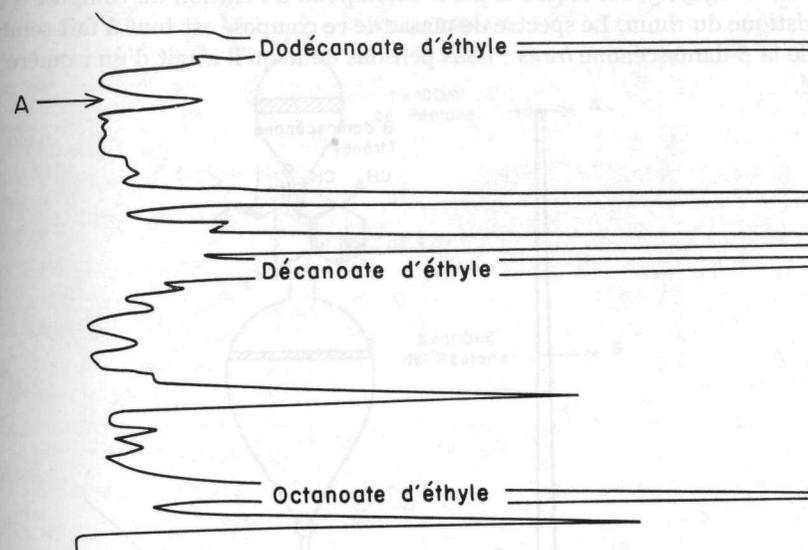


FIG. 3. — Repérage olfactif du pic « A » présentant l'arôme caractéristique du rhum (colonne OV 225)

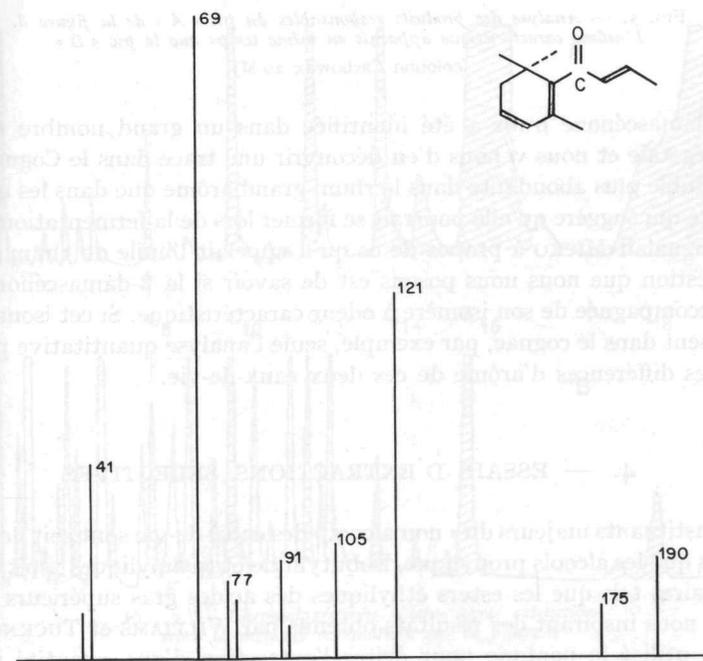


FIG. 4. — Spectre de masse de la β -damascénone *trans*

de polarité différente (Carbowax 20 M). Nous avons alors obtenu le chromatogramme de la figure 5, sur lequel le pic B correspond à l'éluition du composé à odeur caractéristique du rhum. Le spectre de masse de ce composé est tout à fait semblable à celui de la β -damascénone *trans* ; nous pensons donc qu'il s'agit d'un isomère de ce composé.

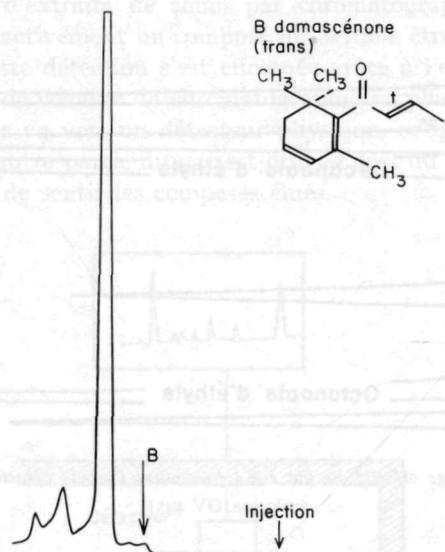


FIG. 5. — Analyse des produits responsables du pic « A » de la figure 3. L'arôme caractéristique apparaît en même temps que le pic « B » (colonne Carbowax 20 M)

La β -damascénone *trans* a été identifiée dans un grand nombre de produits d'origine végétale et nous venons d'en découvrir une trace dans le Cognac.

Elle semble plus abondante dans le rhum grand arôme que dans les autres types de rhums, ce qui suggère qu'elle pourrait se former lors de la fermentation alcoolique, comme le signalait MICKO à propos de ce qu'il appelait l'huile de rhum.

La question que nous nous posons est de savoir si la β -damascénone *trans* est toujours accompagnée de son isomère à odeur caractéristique. Si cet isomère est également présent dans le cognac, par exemple, seule l'analyse quantitative pourra nous expliquer les différences d'arôme de ces deux eaux-de-vie.

4. — ESSAIS D'EXTRACTIONS SÉLECTIVES

Les constituants majeurs du « non alcool » des eaux-de-vie sont soit des composés polaires tels que les alcools propylique, isobutylique et isoamyliques ; soit des composés peu polaires tels que les esters éthyliques des acides gras supérieurs et certains acétals. En nous inspirant des résultats obtenus par WILLIAMS et TUCKNOTT (1973), nous avons utilisé le pentane pour éviter l'extraction d'une quantité importante d'alcools supérieurs. Ce même solvant extrait par contre très bien les composés peu solaires même lorsque le degré alcoolique de la solution hydroalcoolique est élevé.

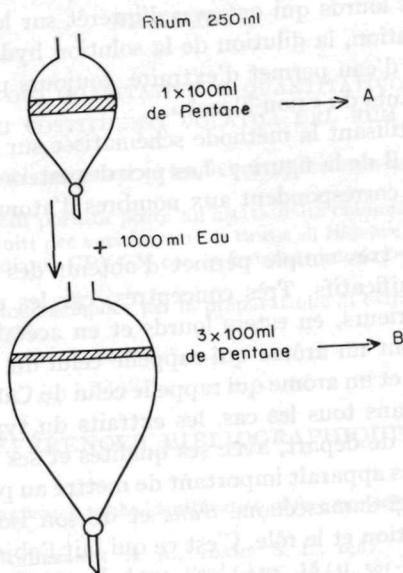


FIG. 6. — Schéma d'une méthode d'extraction

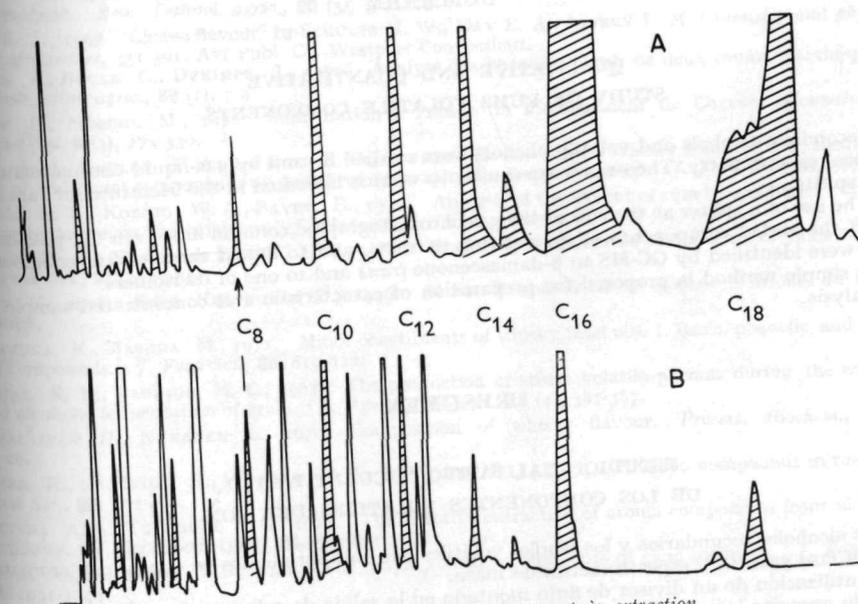


FIG. 7. — Chromatogramme obtenu après extraction selon la méthode schématisée sur la figure 6

C'est ainsi que, sur une eau-de-vie à 75°GL, un seul traitement au pentane permet d'éliminer la majeure partie des esters éthyliques des acides gras supérieurs, et notamment des plus lourds qui ont peu d'intérêt sur le plan olfactif. A la suite de cette première opération, la dilution de la solution hydroalcoolique à 75°GL par quatre fois son volume d'eau permet d'extraire, toujours par le pentane, les constituants les plus intéressants du « non-alcool ».

C'est ainsi qu'en utilisant la méthode schématisée sur la figure 6 on obtient les chromatogrammes A et B de la figure 7. Les pics des esters éthyliques sont hachurés et les numéros indiqués correspondent aux nombres d'atomes de carbone des acides de ces esters.

Cette méthodologie très simple permet d'obtenir des extraits très concentrés et, semble-t-il, très significatifs. Très concentrés, car les extraits du type B sont pauvres en alcools supérieurs, en esters lourds et en acétals. Très significatifs, car les extraits du type A ont un arôme qui rappelle celui du Cognac lorsque le rhum étudié est riche en esters, et un arôme qui rappelle celui du Calvados lorsque les acétals dominent. Par contre, dans tous les cas, les extraits du type B ont un arôme très proche de celui du rhum de départ, avec ses qualités et ses défauts.

Pour conclure, il nous apparaît important de mettre au point une méthode quantitative d'analyse de la β -damascénone *trans* et de son isomère, pour pouvoir en étudier le mode de formation et le rôle. C'est ce qui fait l'objet d'un travail en cours.

SUMMARY

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE STUDY OF RUMS VOLATILE COMPONENTS

Secondary alcohols and volatile phenols were studied in rum by gas-liquid chromatography and mass spectrometry. The results are similar to what is indicated in the literature for rum and other spirits.

The use of a splitter at the end of the gas chromatographic column has given the possibility to sniff the eluted components of several rum extracts, and to detect characteristic compounds which were identified by GC-MS to β -damascenone *trans* and to one of its isomers.

A simple method is proposed for preparation of characteristic and concentrated sample for GC analysis.

RESUMEN

ESTUDIO CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LOS COMPONENTES VOLATILES DEL RON

Los alcoholes secundarios y los fenoles volátiles han sido estudiados en el ron, por cromatografía en fase gaseosa y espectrometría de masa.

La utilización de un divisor de flujo montado en la salida de columna de cromatografía, ha permitido apreciar los compuestos eluados para diversos extractos de ron, y detectar los compuestos característicos que han sido identificados por CPV-SM a la β -damascenona *trans* y a uno de sus isómeros.

Se propone un método sencillo para la preparación de extractos característicos y concentrados para el análisis en CPV.

RIASSUNTO

STUDIO QUALITATIVO E QUANTITATIVO DEI COSTITUENTI VOLATILI DEL RUM

Sono stati studiati gli alcoli secondari e i fenoli volatili nel rum mediante gas-cromatografia e spettrometria di massa.

L'impiego di un divisore di portata posto all'uscita della colonna di cromatografia ha permesso di sentire i composti eluiti per vari estratti di rum e di rilevare dei composti caratteristici che sono stati identificati mediante CPV-SM con la β -damascenone *trans* e con uno dei suoi isomeri.

E' stato proposto un metodo semplice per la preparazione di estratti caratteristici e concentrati per l'analisi mediante CPV.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALLAN D. A., 1973. A new approach to the identification of flavour compounds in rum. *Austral. Wine Brew., Spirit Rev.*, 42-44.
- BALDWIN S., BLACK R. A., ANDREASEN A. A., ADAMS S. L., 1967. Aromatic congener formation in maturation of alcoholic distillates. *J. Agric. Food Chem.*, **15** (3), 381-385.
- BRAUS H., MILLER F. D., 1958. Composition of whisky : steam-volatile phenols of fusel oil. *J. Ass. Off. Agric. Chem.*, **41** (1), 141-144.
- BRICOUT J., 1971. Analyse de quelques constituants dérivés du chêne dans les vieilles eaux-de-vie d'Armagnac. *Ann. Technol. agric.*, **20** (3), 217-223.
- DAY E. A., 1967. Cheese flavour. In SCHULTZ H. W., DAY E. A., LIBBEY L. M. *Chemistry and physiology of flavours*, 331-361. Avi Publ. Co. Westport-Connecticut.
- DUBOIS P., BRULE G., DEKIMPE J., 1972. Analyse des phénols volatils de deux rhums martiniquais. *Industr. alim. agric.*, **89** (1), 7-9.
- JOSEPH E., MARCHE M., 1972. Contribution à l'étude du vieillissement du Cognac. *Connaissance Vigne Vin*, **6** (3), 273-330.
- KAHN J. H., SHIPLEY P. A., LA ROE E. G., CONNER H. A., 1969. Whisky composition : identification of additional components by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Food Sci.*, **34**, 587-591.
- LIEBICH H. M., KOENIG W. A., BAYER E., 1970. Analysis of the flavour of rum by gas-liquid chromatography and mass spectrometry. *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 527-533.
- MAARSE H., ten NOEVER de BRAUW M. C., 1966. The analysis of volatile components of Jamaica rum. *J. Food Sci.*, **31**, 951-955.
- MICKO K., 1908. Selon KERVEGANT D., 1946. *Rhums et eaux-de-vie de canne*. Éditions du Golfe, Vannes.
- NISHIMURA K., MASUDA M., 1971. Minor constituents of whisky fusel oils. I. Basic, phenolic and lactic compounds. *J. Food Sci.*, **36**, 819-822.
- STEINKE R. D., PAULSON M. C., 1964. The production of steam volatile phenols during the cooking and alcoholic fermentation of grain. *J. Agr. Food Chem.*, **12** (4), 381-387.
- SUOMALAINEN H., NYKANEN L., 1970. Composition of whisky flavour. *Process. Biochem.*, **5** (7), 13-18.
- TIMMER R., ter HEIDE R., WOBLEN H. J., de VALOIS P. J., 1971. Phenolic compounds in rum. *J. Food Sci.*, **36**, 462-463.
- WILLIAMS A. A., TUCKNOTT I. G., 1973. The selective extraction of aroma components from alcoholic distillates. *J. Sci. Food Agric.*, **24**, 863-871.
- YOKOTA M., FAGERSON I. S., 1971. The major volatile components of cane molasses. *J. Food Sci.*, **36**, 1091-1094.