

PLACE DES RHUMS AU SEIN DES EAUX-DE-VIE

P. de SMEDT et P. LIDDLE

Centre de Recherches de la S. A. F. Martini et Rossi,
19, avenue Michelet,
93404 Saint-Ouen

RÉSUMÉ

Le but de cette étude est de différencier les eaux-de-vie soit par la présence de certains composés caractéristiques, soit par le rapport de certains constituants.

L'utilisation d'une colonne remplie à 2 p. 100 de glycérol et à 2 p. 100 d'hexanetriol-1,2,6 sur Chromosorb R 100-120 mesh permet la séparation des deux isomères méthyl-2 butanol-1 et méthyl-3 butanol-1. L'étude du rapport de ces deux isomères a été effectuée sur des rhums, des Cognacs, des whiskies, des Armagnacs, des brandies et des Calvados.

La technique d'extraction liquide-liquide dans un appareil de type Mascré, avec le chlorure de méthylène comme solvant, permet une extraction semi-quantitative des esters, du furfural et de l'alcool bêta-phényléthylrique.

La chromatographie en phase gazeuse de ces extraits permet de mettre en évidence certaines caractéristiques spécifiques des eaux-de-vie suivantes : rhums, Cognacs, Armagnacs, Calvados, whiskies et bourbons. Cette méthode se caractérise par sa reproductibilité et sa grande rapidité, la durée de l'analyse étant ramenée à celle de la chromatographie.

Le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse permet d'identifier, dans certains rhums, des composés particuliers, tels que les triméthyltétrahydronaphtalènes (TTN), les triméthylidihydronaphtalènes (TDN), la damascénone etc.

INTRODUCTION

L'analyse officielle d'une eau-de-vie avec dosage global des différentes fonctions chimiques donne peu de renseignements sur le type et la qualité de celles-ci. D'autre part, si la dégustation permet de définir le type d'un produit et d'affirmer que celui-ci est bon ou mauvais, elle ne permet pas d'en identifier les causes.

Il a donc paru intéressant d'essayer de définir des critères permettant de mieux caractériser les divers types d'eaux-de-vie, notamment les rhums.

En ce qui concerne le rhum, une étude plus détaillée de ses composants olfactivement importants a été faite, pour essayer de trouver certains caractères spécifiques des différents types de cette eau-de-vie.

LIBRARY

Il est évident que les résultats de cette étude ne pourront être significatifs que si les analyses ont été faites sur un nombre suffisamment important d'échantillons.

I. — ÉTUDE DES ALCOOLS SUPÉRIEURS

I. — Choix de la technique

Le calcul du taux d'impuretés d'une eau-de-vie faisant intervenir la quantité d'alcools supérieurs qu'elle contient, il importe de pouvoir déterminer cette dernière avec une bonne précision. Il faut d'ailleurs remarquer que les alcools supérieurs constituent bien souvent la part la plus importante des impuretés.

Depuis quelques années, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse s'est imposée comme étant la méthode la mieux adaptée au dosage des alcools supérieurs. Cependant, parmi toutes les méthodes proposées, il est parfois difficile de faire un choix.

Il faut citer pour mémoire la technique de BARAUD (1961) qui utilisait comme étalon interne l'alcool éthylique. Cette méthode était assez peu précise en raison des quantités trop importantes d'éthanol provoquant une saturation au niveau du détecteur.

La méthode de BOUTHILET et LOWREY (1959) par étalonnage extérieur est également à rejeter car elle exige une parfaite reproductibilité de l'injection et des conditions analytiques, ce qui est difficile à obtenir.

Les méthodes utilisées par WEBB (1961), FLANZY-JOURET (1963), et BOIDRON (1966) sont assez peu pratiques car elles nécessitent une extraction préalable des alcools supérieurs.

BRUNELLE (1967), utilise un étalonnage interne, ce qui améliore nettement la valeur des résultats obtenus. Cependant, l'étalon choisi, le *n*-butanol, existe parfois en quantité délectable dans certaines eaux-de-vie. L'utilisation du *n*-pentanol comme étalon interne par SINGER (1966) a permis d'éviter cet inconvénient, ce composé n'ayant jamais été signalé dans les eaux-de-vie.

En dehors du problème posé par l'étalonnage, se pose celui du choix de la colonne et des conditions chromatographiques. En ce qui concerne le choix de la colonne, une grande quantité de supports et de phases stationnaires ont été proposés :

- Carbowax 1500 sur chrom W, SCHOENEMAN, DYER (1968), (1973), BRUNELLE (1968), JOURET et MOUTOUNET (1968).
- Carbowax 20-M, GUYMON (1970).
- Carbowax 1540, méthode officielle française (1973).

Ces colonnes présentent toutes l'inconvénient de ne pas séparer le méthyl-2 butanol-1 (pentanol actif) du méthyl-3 butanol-1 (isopentanol).

Parmi les phases stationnaires permettant de séparer plus ou moins bien les 2 pentanols isomères, nous pouvons citer :

- glycérol, VAN DER KLOOT, TENNEY, BAUISSOTTO (1958) ;
- Tide, PORCARO, JOHNSON (1961) ;
- triéthanolamine, SIHTO, NYKANEN, SUOMA LAINEN (1964) ;
- diéthyl tartrate, SINGER, STILES (1965), SINGER (1966) ;

qui donnent une séparation incomplète.

Une séparation complète entre les deux isomères a été obtenue par SINGER (1965) (1966), avec une colonne polyéthylène glycol 200, et par KAHN et BLESSINGER (1972), avec une colonne 2 p. 100 glycérol, 2 p. 100 hexanetriol 1,2,6.

En définitive, notre choix s'est porté sur la méthode proposée par KAHN et BLESSINGER et recommandée par l'A.O.A.C., car elle est rapide (18 mn) et donne une très bonne séparation entre le méthyl-2 butanol-1 et le méthyl-3 butanol-1, composés importants pour la caractérisation de certaines eaux-de-vie. L'utilisation du pentanol-3 comme étalon interne permet, si le cas se présente, de doser le *n*-butanol. L'acétate d'éthyle peut également être dosé avec cette colonne. Il faut signaler cependant que cette colonne sépare assez mal le propanol du butanol secondaire.

Description de la colonne utilisée :

Colonne 2 p. 100 glycérol + 2 p. 100 hexanetriol 1,2,6 sur gas chrom R (100-120 mesh, non lavé à l'acide) — 10 pieds \varnothing 1/8.
Température d'utilisation : isotherme à 80°C.
Débit d'azote : 24 ml/mn.

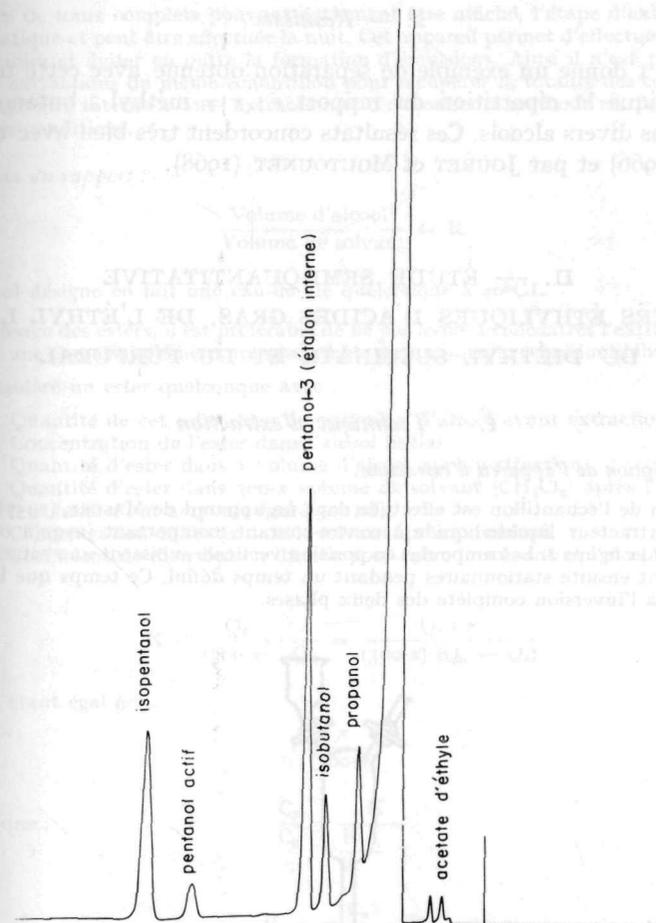


FIG. 1. — Chromatogramme des alcools supérieurs d'un rhum

TABLÉAU I

Variation du rapport $r = \text{méthyl-2 butanol-1} / \text{méthyl-3 butanol-1}$ dans diverses eaux-de-vie

Eaux-de-vie	Nombre échantillons	Moyenne du rapport r (%)	Dispersion (écart-type) (%)
Rhums	50	19,5	7,0
Whiskies	50	35,5	4,5
Cognacs	50	22,0	1,5
Armagnacs	6	24,0	non calculé
Eaux-de-vie de vin	22	24,0	6,5
Calvados	14	18,0	4,0

2. — Résultats

La figure 1 donne un exemple de séparation obtenue avec cette technique. Le tableau 1 indique la répartition du rapport r ; r = méthyl-2 butanol-1/méthyl-3 butanol-1, dans divers alcools. Ces résultats concordent très bien avec ceux trouvés par SINGER (1966) et par JOURET et MOUTONNET (1968).

II. — ÉTUDE SEMI-QUANTITATIVE

DES ESTERS ÉTHYLIQUES D'ACIDES GRAS, DE L'ÉTHYL LACTATE,
DU DIÉTHYL SUCCINATE ET DU FURFURAL

I. — Technique d'extraction

1. 1. Description de l'appareil d'extraction.

L'extraction de l'échantillon est effectuée dans un appareil de MASCRE (1957). Cet appareil est un type d'extracteur liquide-liquide à contre-courant, comportant jusqu'à 6 ampoules du type indiqué par la figure 2. Les ampoules en position verticale subissent une rotation assez lente de 180° et restent ensuite stationnaires pendant un temps défini. Ce temps que l'on affiche est celui nécessaire à l'inversion complète des deux phases.

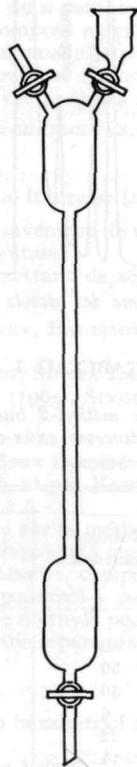


FIG. 2. — Ampoule d'extraction de MASCRE

Le nombre de tours complets pouvant également être affiché, l'étape d'extraction est ainsi rendue automatique et peut être effectuée la nuit. Cet appareil permet d'effectuer des extractions très reproductibles et évite en outre la formation d'émulsions. Ainsi il n'est pas nécessaire de faire plusieurs extractions du même échantillon pour récupérer la totalité des composés, il suffit d'ajouter un standard interne avant l'extraction et d'étalonner la méthode en travaillant toujours dans les mêmes conditions.

1. 2. Choix du rapport :

$$\frac{\text{Volume d'alcool}^*}{\text{Volume de solvant}} = R$$

Le terme alcool désigne en fait une eau-de-vie quelconque à 40°GL.

Pour le dosage des esters, il est préférable de ne pas avoir à concentrer l'extrait, de façon à ne pas introduire une étape supplémentaire susceptible de diminuer la reproductibilité de la méthode.

Si on considère un ester quelconque avec :

- Q_0 : Quantité de cet ester dans un volume x d'alcool avant extraction.
- C_0 : Concentration de l'ester dans l'alcool initial.
- Q_a : Quantité d'ester dans x volume d'alcool après extraction.
- Q_s : Quantité d'ester dans $300-x$ volume de solvant (CH_2Cl_2) après l'extraction (avec le volume d'une ampoule égal à 300 ml).
- C_s : Concentration de l'ester dans le solvant après extraction.
- K : Coefficient de distribution du composé entre le solvant et l'alcool.

On a :

$$K = \frac{Q_s}{(300-x)} \cdot \frac{x}{Q_a} = \frac{Q_s \cdot x}{(300-x)(Q_0 - Q_s)}$$

Le rapport R étant égal à :

$$\frac{x}{(300-x)}$$

On démontre que :

$$\frac{C_s}{C_0} = \frac{K}{\frac{K}{R} + 1}$$

Si :

$$R \rightarrow \infty \quad \frac{C_s}{C_0} \rightarrow K$$

Donc, pour avoir C_s maximum, il faut $\frac{K}{R}$ minimum, c'est-à-dire R le plus élevé possible.

En pratique, dans le cas qui nous intéresse, un rapport $R = 10$ s'avère suffisant pour l'analyse.

Après extraction pendant 300 tours, le chlorure de méthylène est récupéré et 5 μl sont injectés sur une colonne DEGS 4 m 1/8 à 10 p. 100 sur chrom W 60-80 mesh.

Température du four : programmation de 60 à 170°C à 3°C/mn.

2. — Résultats

La figure 3 représente un chromatogramme obtenu avec un rhum de Martinique.

Les tableaux 2 et 3 indiquent les résultats d'analyses effectuées par cette méthode sur divers échantillons d'eaux-de-vie et de rhums.

2. 1. Eaux-de-vie de Cognac compte 0.

Cette étude a été effectuée sur 26 eaux-de-vie de régions et d'années différentes.

Malgré des écarts assez importants sur le plan quantitatif, une étude plus détaillée montre que les proportions entre les différents esters d'un même cognac sont parti-

TABLEAU 2

Esters éthyliques et furfural de différentes eaux-de-vie
(Valeur moyenne en mg par litre d'alcool pur)

	Cognac compte 0	Cognac commercialisé	Armagnac	Brandies	Calvados	Blended whiskies	Malt whiskies	Bourbons
Nombre échantillons	26	6	7	6	5	8	1	3
Éthyl caproate	6 (5-8,5)	6 (5-7,5)	5 (2,5-6)	5 (2,5-7,5)	2,5 (0-5)	2,5 (0-5)	4	7,5 (5-10)
Éthyl caprylate	45 (27,5-92,5)	40 (27,5-52,5)	20 (17,5-25)	25 (12,5-35)	15 (12,5-17,5)	10 (5-17,5)	27,5	30 (27,5-35)
Éthyl caprate	95 (40-170)	65 (52,5-77,5)	10 (7,5-12,5)	32,5 (12,5-47,5)	25 (22,5-27,5)	25 (12,5-35)	75	52,5 (50-55)
Éthyl laurate	64 (25-127)	26 (22-35)	2,5 (2-6)	7,5 (5-10)	10 (7,5-12,5)	15 (7,5-25)	47	25 (22,5-27,5)
Éthyl myristate	8,5 (2,5-15)	+	traces	traces	+	+	+	+
Éthyl palmitate	21 (15-30)	++	++	++	++	++	+++	+++
Éthyl palmitoléate	5 (2,5-10)	+	traces	+	+	+++	++++	traces
Éthyl lactate	224 (105-322)	205 (100-300)	120 (75-175)	107 (37,5-225)	125 (75-200)	traces	traces	traces
Diéthyl succinate	9 (2,5-22,5)	10 (5-15)	11 (10-15)	20 (10-35)	5 (0-10)	traces	traces	2,5 (0-7,5)
Furfural	non dosé	22,5 (17,5-27,5)	7,5 (6-14)	traces (0-5)	traces	10 (6-17)	32	27,5 (25-32,5)
Observations	Calvados : Quantité importante de β-phénéthyl acétate, d'hexanol et d'un acétal (triéthoxy propane)			Blended whiskies Présence d'éthyl 9-décénoate		Malt whiskies Présence d'éthyl 9-décénoate		

N. B. : Les chiffres entre parenthèses sont les valeurs extrêmes.

TABLEAU 3

Esters éthyliques et furfural de différents rhums
(Valeur moyenne en mg par litre d'alcool pur)

	Martinique	Madagascar	Guadeloupe	Réunion	Jamaïque	Grand fond galion	Rhum léger France	Rhum léger étranger
Nombre échantillons	4	2	2	4	4	3	2	4
Éthyl caproate	1,2 (0-2,5)	traces	1,2 (0-2,5)	12,5 (2,5-25)	60 (15-100)	traces	1,2 (1,2-1,2)	traces
Éthyl caprylate	12,5 (10-15)	13,5 (10-17)	10 (10-10)	9 (5-12,5)	11 (10-12,5)	2,5 (2,5-2,5)	1,5 (0,7-2,5)	3 (2,5-4,5)
Éthyl caprate	29 (17-42)	31 (25-37)	21 (20-22,5)	17 (7-25)	14 (12-20)	5 (2,5-7,5)	0,6 (0-1,25)	2,5 (2,2-2,7)
Éthyl laurate	17,5 (11,0-22)	12,5 (10-15)	22,5 (15-30)	9 (5-10)	9 (2,5-16)	6 (4-7,5)	traces	traces
myristate	7,5 (2,5-15)	6 (0-12,0)	2,5 (0-5)	2,5 (0-5)	2,5 (0-5)	4 (4-4)	traces	traces
Éthyl palmitate	10 (2,5-20)	6 (2-10)	9 (7,5-10)	5 (0-10)	20 (5-32)	10 (7,5-14)	traces	traces
Éthyl palmitoléate	5 (0-20)	5 (0-10)	4 (3,0-5)	1,2 (0-5)	traces	4 (0-12)	traces	traces
Éthyl lactate	32 (0-115)	traces	12,5 (0-25)	80 (37-137)	80 (25-100)	130 (87-175)	traces	traces
Isoamyl acétate	2,5 (0-5)	2 (0-4)	6 (5-7)	7,5 (0-15)	28 (17-42)	traces	traces	traces
Furfural	traces	traces	traces	traces	55 (30-72)	traces	traces	traces

N. B. : Les chiffres entre parenthèses sont les valeurs extrêmes.

culièrement constantes d'une région ou d'une année sur l'autre (travaux personnels non publiés), c'est-à-dire que le « profil » aromatique présente une constance assez remarquable (ceci traduit certainement une standardisation poussée du procédé d'élaboration et une constance de la flore levurienne).

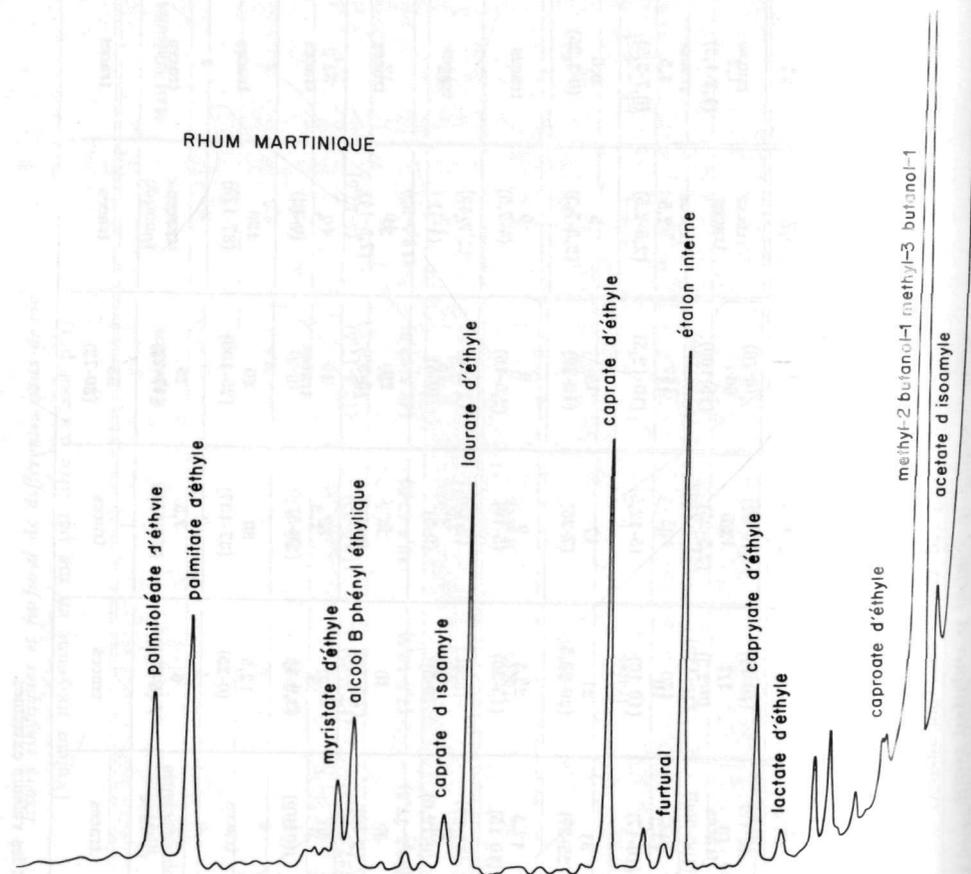


FIG. 3. — Chromatogramme des esters éthyliques d'un rhum

2. 2. Cognac commercialisé.

Une diminution de la quantité d'esters éthyliques d'acides gras à nombre de carbones élevé est notée, ce qui traduit certainement l'influence de la diminution du degré alcoolique à 40°GL, suivi d'un traitement frigorifique de stabilisation.

2. 3. Armagnac.

L'ester éthylique d'acide gras le plus important de ce type d'eau-de-vie est le caprylate, alors que le caprate prédomine dans les cognacs. Les quantités d'esters sont moindres dans les armagnacs que dans les cognacs.

2. 4. Brandies.

Il n'existe pas, dans ce type d'eau-de-vie, de caractère particulier par rapport aux cognacs, sinon des quantités d'esters plus faibles et une dispersion importante des résultats.

2. 5. Calvados.

Ces eaux-de-vie se caractérisent par des quantités importantes d'hexanol, de triéthoxypropane (supérieures à 20 mg par litre d'alcool pur) et des quantités de β -phénéthyl acétate (de l'ordre de 2 à 3 mg par litre d'alcool pur).

2. 6. Whiskies (blended et malt).

La caractéristique essentielle des whiskies est la présence d'éthyl palmitoate en quantités supérieures à l'éthyl palmitate. Il faut également noter la présence d'éthyle 9 décénoate (identification probable) et de β -phénéthyl acétate.

2. 7. Bourbons.

Ces eaux-de-vie, à la différence des whiskies, ne possèdent pas des quantités importantes d'éthyle palmitoate

2. 8. Rhums.

Dans le tableau 3, on constate que les rhums Martinique, Madagascar et Guadeloupe (industriels ou agricoles), présentent un « profil aromatique » très voisin. En ce qui concerne les rhums Réunion, les différences enregistrées, au niveau de l'éthyl caproate notamment, sont dues à deux rhums de caractère assez particulier, possédant des quantités assez importantes d'éthyl caproate. Les rhums Jamaïque se caractérisent essentiellement par des quantités très importantes d'éthyl caproate. Les rhums « Grande Fond Galion » présentent des quantités plus faibles d'esters éthyliques d'acides gras, mais, en revanche, des quantités assez importantes d'éthyl lactate.

Les différences enregistrées entre les rhums légers français et les rhums légers étrangers traduisent certainement des procédés d'élaboration dissemblables.

III. — ÉTUDE QUALITATIVE DES RHUMS : PRÉSENCE DE COMPOSÉS PARTICULIERS

I. — Technique d'extraction

1. 1. Appareillage.

L'appareil utilisé est l'extracteur de MASCRE, déjà décrit.

1. 2. Solvant.

Le solvant utilisé dans ce cas est le *n*-pentane, choisi pour sa très bonne volatilité et le fait qu'il extrait peu d'alcool (BOIDRON, 1966).

1. 3. Choix du rapport.

$$\frac{\text{Volume d'alcool}}{\text{Volume de solvant}} = R$$

Dans le cas présent, étant donné que l'extrait sera concentré au maximum, il faudra choisir R optimal de telle façon que Q_s soit maximal (pour un composé donné).

Q_s sera maximal pour $R = \sqrt{K}$. Dans ce cas, le choix de R sera donc fonction du coefficient de distribution du composé à extraire. Étant donné que pour les composés à extraire K sera voisin ou supérieur à 20, l'extraction sera effectuée avec $R = 5$, soit 250 ml d'eau-de-vie à 40°GL et 50 ml de pentane.

1. 4. Méthode.

Deux cent cinquante ml de rhum sont extraits par 50 ml de pentane sur l'appareil de MASCRE pendant 300 tours. L'extrait pentanique récupéré est séché sur sulfate de sodium anhydre puis concentré à 2 ml environ, dans un ballon à queue surmonté d'un réfrigérant à air, sur bain marie à 60°C. Le pentane concentré est repris avec une pipette Pasteur et placé dans un tube effilé sur lequel le vide est fait, de façon à éliminer complètement le pentane. L'extrait huileux est ainsi obtenu à un volume de l'ordre de 0,5 à 5 μ l.

L'analyse est effectuée sur colonne SCOT FFAP d'une longueur de 100 pieds, et de diamètre interne de 0,02 pouces (colonne en acier inox). Cette colonne est placée dans un couplage chromatographe-spectromètre de masse Perkin-Elmer 270. La quantité injectée est de 0,15 μ l.

Conditions : température du four : programmation de 80 à 210°C à 4°C/mn.

2. — Résultats

2. 1. — Rhum Jamaïque (8 échantillons analysés).

La figure 4 représente un chromatogramme type d'un rhum Jamaïque.

Ces rhums très typiques se caractérisent surtout par des quantités très importantes de composés volatils (esters éthyliques d'acides à nombre de carbones compris entre 2 et 6, et acétals, notamment diéthoxyéthane, diéthoxyisobutane et diéthoxyisopentane). Ces rhums contiennent également des quantités non négligeables d'esters éthyliques d'acides gras, à nombre impair de carbones (C_7 , C_9 et C_{13}).

Il faut noter, dans ce type de rhums, la présence de deux triméthyl tétrahydronaphtalènes (TTN) et d'un triméthyl dihydronaphtalène (TDN). Ces composés ont été identifiés grâce à leurs spectres de masse caractéristiques, publiés par LIEBICH, KÖNIG et BAYER (1970), qui les avaient également trouvés dans un rhum Jamaïque.

Deux rhums Jamaïque présentaient de faibles quantités de menthol et de 2 sesquiterpènes, l'un de masse $M = 204$ (pic n° 8) avec le spectre de masse : 41(100) 119(69) 93(66) 41(58) 55(53) 27(49) 95(42) 111(31), l'autre de masse $M = 202$, correspondant à l'ar-curcumène.

Les six autres rhums Jamaïque étudiés contenaient des quantités notables de propyl caproate, d'isobutyl caproate, d'isoamyl caproate et d'héxyl caproate, ainsi que des quantités importantes (supérieures à 5 mg/litre d'alcool pur) de méthyl chavicol et d' α -terpinéol.

Il faut également noter la présence, dans tous les rhums Jamaïque, d'un acétal particulier le triéthoxypropane ⁽¹⁾, à raison de 1 à 10 mg/litre d'alcool pur environ. Le spectre de masse de ce composé est donné figure 5. La présence de cet acétal a été signalée dans des whiskies « poivrés » par KAHN, LARDE, CONNER (1968), et, plus récemment, par DUBOIS, PARFAIT, DEKIMPE (1973) dans un rhum à goût anormal. En fait, la présence de cet acétal, loin d'être exceptionnelle, est au contraire courante, puisque nous l'avons trouvé, en quantité très variable il est vrai, dans différents rhums et whiskies. De plus, c'est un constituant important du Calvados.

⁽¹⁾ Produit commercialisé par Aldrich Europe.

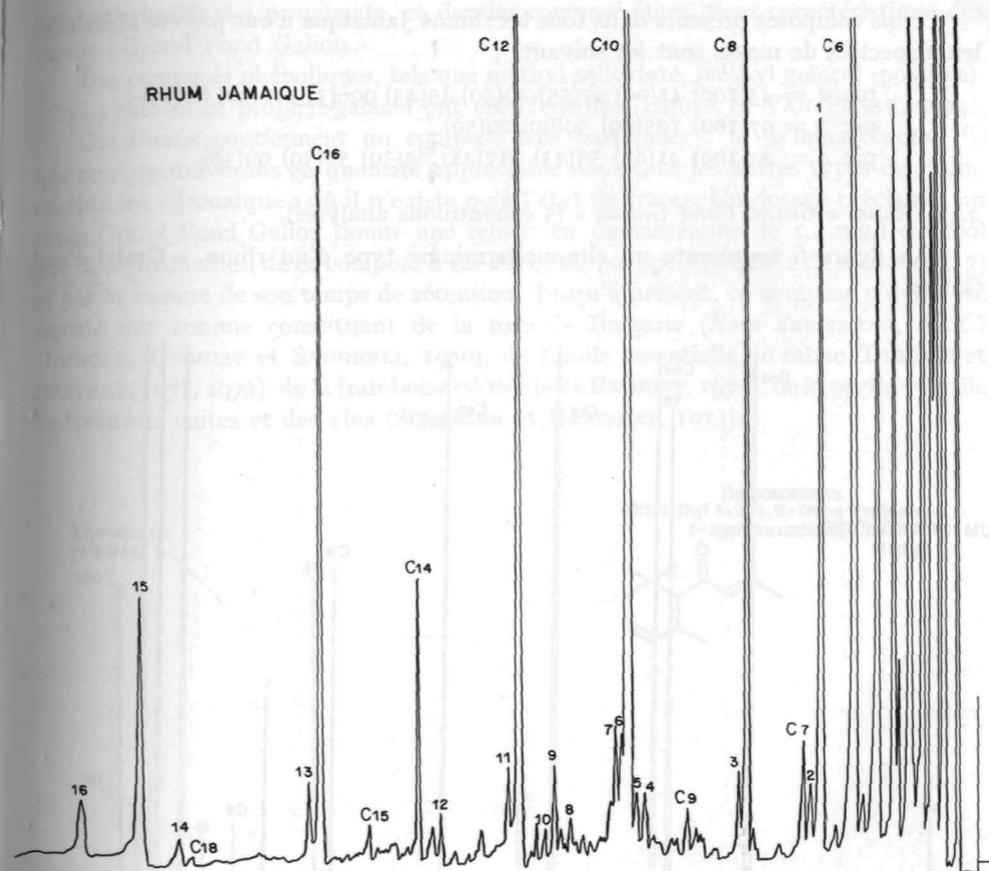


FIG. 4. — Chromatogramme type d'un rhum Jamaïque

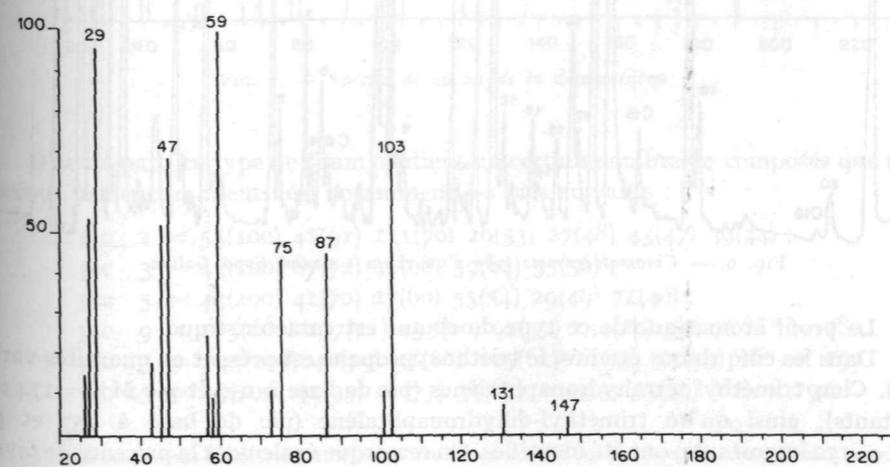


FIG. 5. — Spectre de masse du Triéthoxypropane

Trois composés présents dans tous les rhums Jamaïque n'ont pas été identifiés ; leurs spectres de masse sont les suivants :

- pic 2 = 43(100) 41(60) 27(55) 29(50) 45(43) 99(43) 117(30) 60(25) ;
 pic 3 = 97(100) 125(69) 39(60) 29(59) ;
 pic 4 = 43(100) 41(83) 55(43) 117(41) 84(39) 56(39) 99(38).

2. 2. Rhum « Grand Fond Galion » (5 échantillons analysés).

La figure 6 représente un chromatogramme type d'un rhum « Grand Fond Galion ».

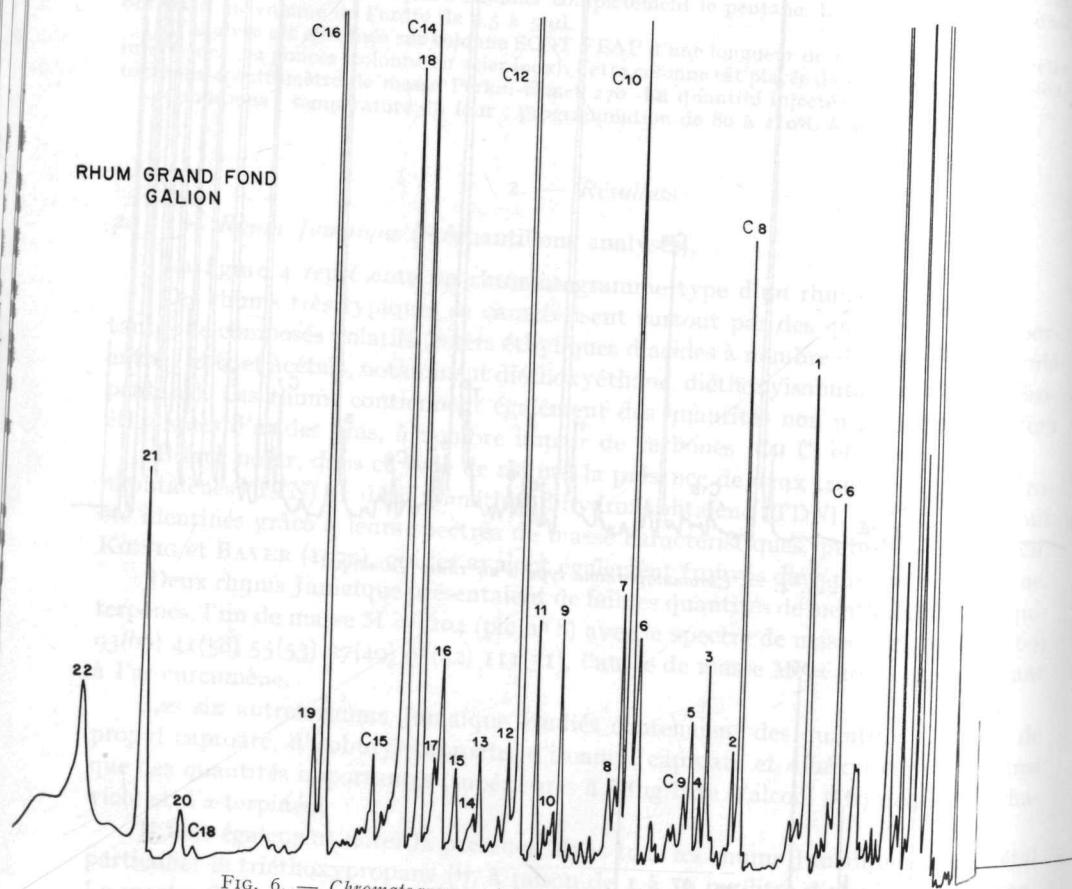


FIG. 6. — Chromatogramme type d'un rhum « Grand Fond Galion »

Le profil aromatique de ce type de rhums est caractéristique. Dans les cinq rhums étudiés, le triéthoxypropane est présent en quantités variables. Cinq triméthyl tétrahydronaphtalènes (pic de base à 159 et pic M^+ = 174 importants), ainsi qu'un triméthyl-dihydronaphtalène (pic de base à 157 et pic M^+ = 172 importants) ont été identifiés. On remarque également la présence de divers composés particuliers tels que benzaldéhyde, menthol, éthyl benzoate, diéthylsuccinate,

nate, éthyl-phényl-3 propionate, ce dernier composé étant assez caractéristique des rhums « Grand Fond Galion ».

Des composés phénoliques, tels que méthyl salicylate, méthyl gaïacol (possible), éthyl-4-gaïacol et propyl-gaïacol ont été identifiés (HRUZA et VAN PRAAC, 1974).

Ces rhums contiennent un composé très particulier : la β -damascénone⁽¹⁾, que nous retrouverons en quantité appréciable dans tous les autres types de rhum, excepté les « Jamaïque » où il n'existe qu'à l'état de traces. Un dosage précis sur un rhum Grand Fond Galion donne une teneur en damascénone de 1,4 mg/l d'alcool pur. L'identification de ce composé a été effectuée par spectrométrie de masse (fig. 7) et par la mesure de son temps de rétention. Jusqu'à présent, ce composé n'avait été signalé que comme constituant de la rose de Bulgarie (*Rosa damascena*, MILL.) (DEMOLE, ENGGIST et SAUBERLI, 1970), de l'huile essentielle de tabac (DEMOLE et BERTHET, 1971, 1972), de la framboise (WINTER et ENGGIST, 1971), de la partie volatile des pommes cuites et des vins (SCHREIER et DRAWERT, 1974).

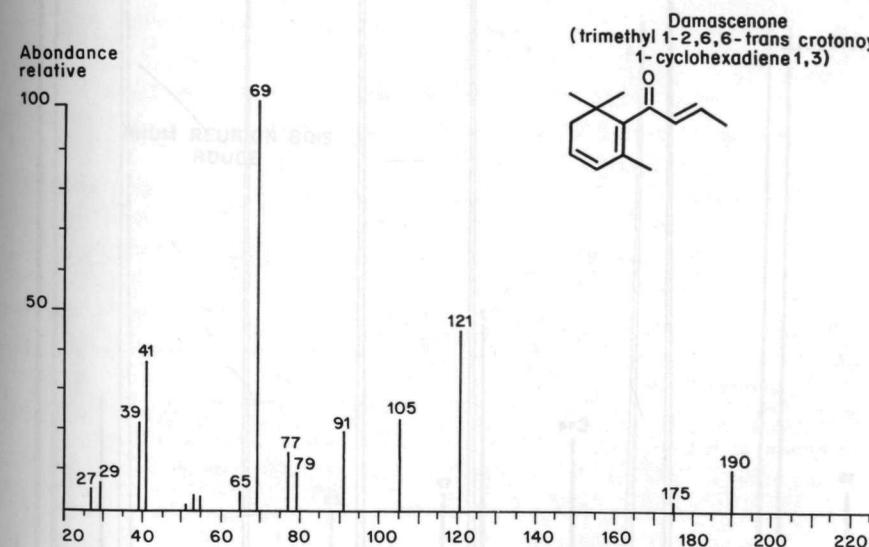


FIG. 7. — Spectre de masse de la damascénone

D'autre part, ce type de rhum contient un certain nombre de composés que nous n'avons pas encore identifiés, notamment les pics suivants :

- pic 2 = 55(100) 41(91) 111(76) 29(53) 27(48) 43(47) 39(44) ;
 pic 3 = 43(100) 87(72) 41(68) 59(64) 55(56) ;
 pic 5 = 43(100) 41(70) 27(60) 55(54) 29(49) 71(40) ;
 pic 9 = 165(100) 137(71) 135(60) 91(47) 134(29) 43(27) M^+ = 180 ;
 pic 13 = 43(100) 41(79) 91(68) 105(62) 29(57) 55(55) M^+ = 190
 pic 15 = 43(100) 41(95) 91(77) 39(65) 105(53) 55(59) M^+ = 192.

⁽¹⁾ Nous remercions la Société Firmenich d'avoir bien voulu nous procurer un échantillon de ce produit (nom commercial : Doricénone).

2. 3. Rhums agricoles (6 échantillons analysés).

La figure 8 représente un chromatogramme type de rhum agricole. Ce type de rhum possède des caractères moins marqués que les précédents. On peut même considérer que le profil chromatographique de ce type de rhum est plus proche de celui d'un cognac ou brandy que d'un « Jamaïque » ou d'un « Grand Fond Galion ». L'analyse de ces six rhums agricoles a montré une parfaite constance de ce type de produit, dans lequel n'existe que des quantités moyennes de triéthoxypropane, des traces de TTN et des quantités minimales de menthol et de damascénone. Le dosage de la damascénone dans un rhum agricole de la Martinique donne une teneur de 0,25 mg/l d'alcool pur.

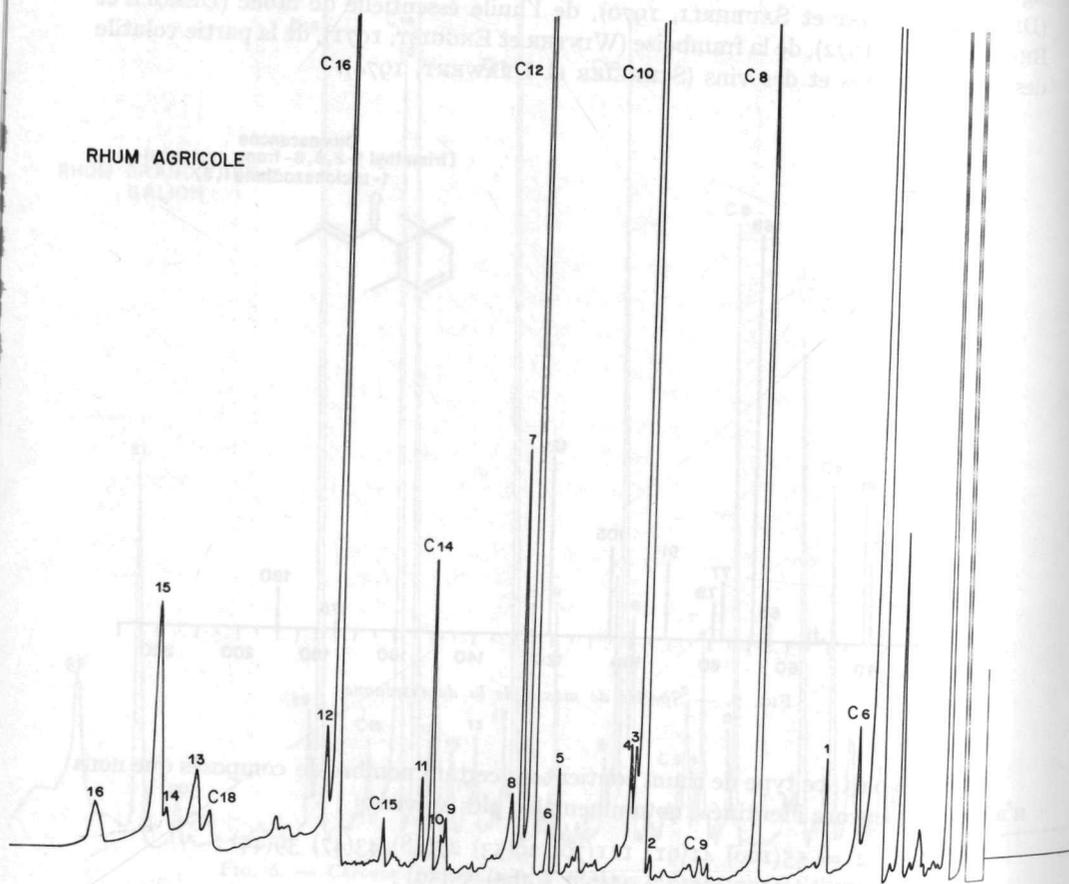


Fig. 8. — Chromatogramme type d'un rhum agricole

2. 4. Rhums industriels (8 échantillons analysés).

Ces rhums possèdent un profil chromatographique voisin de celui des rhums agricoles, avec cependant une plus grande diversité, notamment au niveau des constituants mineurs. Par exemple, pour un rhum de Madagascar, on trouve des

quantités de l'ordre du milligramme par litre d'alcool pur pour les TTN et TDN. Le dosage précis de la damascénone dans un rhum industriel donne une teneur de 1,5 mg/litre d'alcool pur.

Il faut également noter la présence, dans ce rhum ainsi que dans un rhum de la Guadeloupe, d'un isomère de l'eugénol, dont le spectre de masse est le suivant : 164(100) 91(75) 77(68) 41(67) 78(66) 43(52) 149(49) 121(48). Le temps de rétention de ce composé est inférieur à celui de l'eugénol sur colonne FFAP.

Dans trois rhums provenant de Porto Rico et de Guyane, la présence d'une lactone avec pic de base à $m/e = 99$ a été relevée. Il s'agit très probablement de la β -méthyl γ -octalactone ; son spectre de masse est très proche de celui donné par OTSUKA, ZENIBAYA et ITOH (1974). Ce composé a également été identifié dans les Bourbons.

2. 5. Rhums de la Réunion « Bois rouge » (3 échantillons) et « Quartier Français » (1 échantillon).

La figure 9 représente un chromatogramme type d'un rhum « Bois Rouge ».

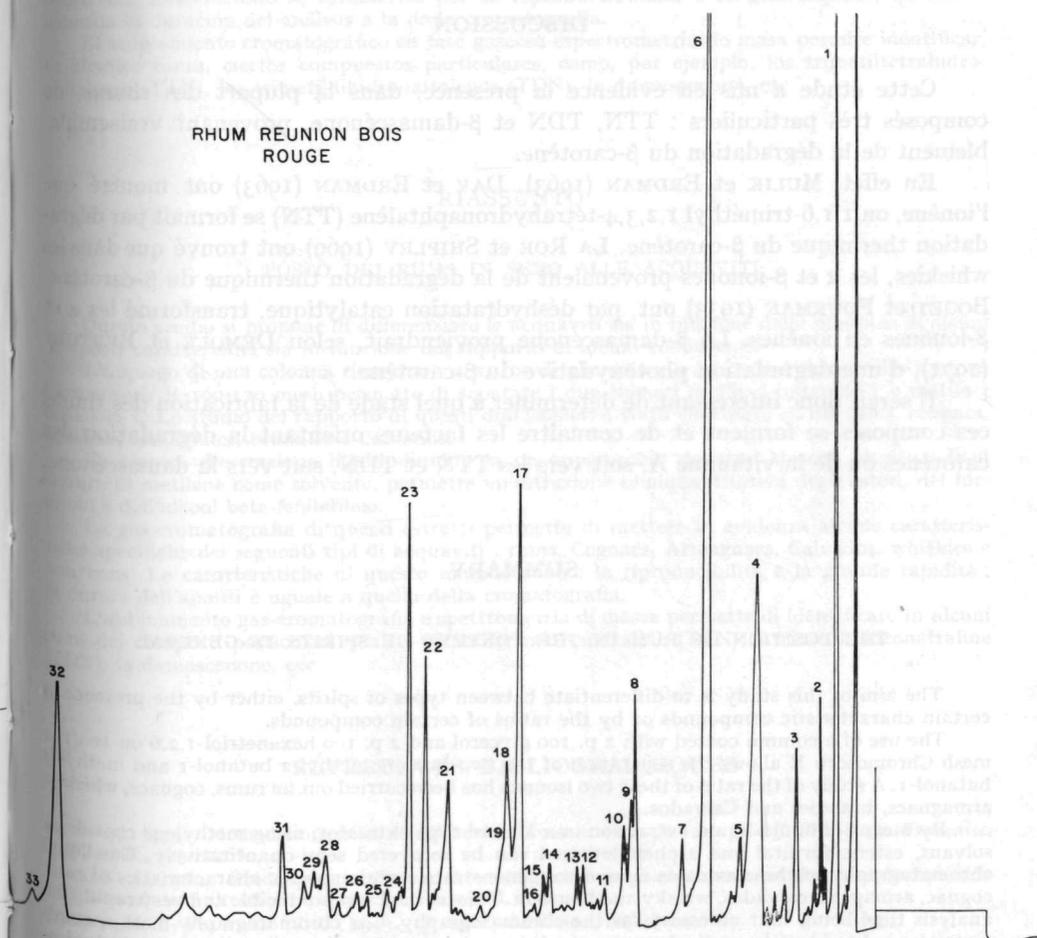


Fig. 9. — Chromatogramme type d'un rhum « Bois Rouge »

L'analyse des trois rhums « Bois Rouge » a montré qu'ils avaient une composition assez voisine, les principaux caractères de ces rhums étant des quantités importantes de triéthoxypropane (supérieures à 10 mg par litre d'alcool pur), la présence de 9 pics présentant un spectre de masse proche du triméthyl tétrahydronaphtalène, de deux pics de triméthyl dihydronaphtalène des quantités (supérieures à 5 mg par litre d'alcool pur) de méthyl salicylate et de damascénone. Le composé isomère de l'eugénol, noté précédemment dans les rhums de Madagascar et de la Guadeloupe, est également présent.

L'un de ces trois rhums, très riche en TTN et TDN, contenait également les deux composés inconnus signalés dans les « Grand Fond Galion » (pics 13 et 15 de masses 190 et 192 respectivement).

Le rhum « Quartier Français » présente les caractères d'un rhum industriel, avec cependant des quantités plus importantes de damascénone et de méthyl salicylate.

DISCUSSION

Cette étude a mis en évidence la présence, dans la plupart des rhums, de composés très particuliers : TTN, TDN et β -damascénone, provenant vraisemblablement de la dégradation du β -carotène.

En effet, MULIK et ERDMAN (1963), DAY et ERDMAN (1963) ont montré que l'ionène, ou 1,1,6-triméthyl 1,2,3,4-tétrahydronaphtalène (TTN) se formait par dégradation thermique du β -carotène. LA ROE et SHIPLEY (1969) ont trouvé que dans les whiskies, les α et β -ionones provenaient de la dégradation thermique du β -carotène. BOGET et FOURMAN (1933) ont, par déshydratation catalytique, transformé les α et β -ionones en ionènes. La β -damascénone proviendrait, selon DEMOLE et BERTHET (1971), d'une dégradation photoxydative du β -carotène.

Il serait donc intéressant de déterminer à quel stade de la fabrication des rhums ces composés se forment et de connaître les facteurs orientant la dégradation des carotènes ou de la vitamine A, soit vers les TTN et TDN, soit vers la damascénone.

SUMMARY

THE POSITION OF RUM IN THE CONTEXT OF SPIRITS IN GENERAL

The aim of this study is to differentiate between types of spirits, either by the presence of certain characteristic compounds or by the ratios of certain compounds.

The use of a column coated with 2 p. 100 glycerol and 2 p. 100 hexanetriol-1,2,6 on 100/120 mesh Chromosorb R allows the separation of the two isomers methyl-2 butanol-1 and methyl-3 butanol-1. A study of the ratio of these two isomers has been carried out on rums, cognacs, whiskies, armagnacs, brandies and Calvados.

By means of liquid-liquid extraction in a Mascré-type extractor, using methylene chloride as solvent, esters, furfural and 2-phenylethanol can be recovered semi-quantitatively. Gas-liquid chromatography of these extracts is used to demonstrate certain specific characteristics of rum, cognac, armagnac, calvados, whisky and bourbon. This method is reproducible and very rapid, the analysis time being that necessary for the chromatography. Gas chromatography-mass spectrometry is used to identify particular compounds in certain rums, such as the trimethyl-tetrahydronaphtalenes (TTN), trimethyl-dihydronaphtalenes (TDN), damascenone, etc.

RESUMEN

LUGAR DE LOS RONES EN EL CAMPO DE LOS AGUARDIENTES

El objeto de este estudio consiste en establecer la diferencia entre los aguardientes, ya sea por la presencia de ciertos compuestos característicos, o bien, por la relación entre ciertos componentes.

La utilización de una columna llena a razón de un 2 p. 100 de glicerol y de un 2 p. 100 de hexanetriol-1,2,6 sobre Chromosorb R 100-120 mesh permite la separación de los dos isómeros metil-2 butanol-1 y metil-3 butanol-1. El estudio de la relación de estos dos isómeros han sido efectuado con rones, cognacs, whiskis, Armagnacs, brandies y Calvados.

La técnica de extracción líquido-líquido en un aparato de tipo Mascré, con utilización de cloruro de metileno como disolvente, permite una extracción semicuantitativa de los ésteres, del furfural y del alcohol beta-feniletílico.

La cromatografía en fase gaseosa de estos extractos permite evidenciar algunas de las características específicas de los aguardientes siguientes : rones, Cognacs, Armagnacs, Calvados, whiskis y bourbones. Este método se caracteriza por su reproductibilidad y su gran rapidez, quedando reducida la duración del análisis a la de la cromatografía.

El acoplamiento cromatográfico en fase gaseosa-espectrometría de masa permite identificar, en algunos rones, ciertos compuestos particulares, como, por ejemplo, los trimetiltetrahidronaphtalenes (TTN), los trimetildihidronaftalenos (TDN), la damascenona, etc.

RIASSUNTO

POSTO DEI RUMS IN SENO ALLE ACQUAVITI

Questo studio si propone di differenziare le acquaviti sia in funzione della presenza di alcuni composti caratteristici sia in funzione del rapporto di alcuni costituenti.

L'impiego di una colonna riempita a 2 p. 100 di glicerolo e a 2 p. 100 d'esanetriolo-1,2,6 su Chromosorb R 100-120 mesh permette di separare i due isomeri metile-2 butanolo-1 e metile-3 butanolo-1. Lo studio del rapporto di questi due isomeri è stato effettuato su dei rums, cognacs, whiskies, armagnacs, brandies e Calvados.

La tecnica d'estrazione liquido-líquido in un apparecchio del tipo Mascré, impiegando il cloruro di metilene come solvente, permette un'estrazione semiquantitativa degli esteri, del furfurolo e dell'alcool beta-feniletílico.

La gas-cromatografia di questi estratti permette di mettere in evidenza alcune caratteristiche specifiche dei seguenti tipi di acquaviti : rums, Cognacs, Armagnacs, Calvados, whiskies e bourbons. Le caratteristiche di questo metodo sono : la riproducibilità e la grande rapidità ; la durata dell'analisi è uguale a quella della cromatografia.

L'abbinamento gas-cromatografia e spettrometria di massa permette di identificare in alcuni rums dei composti particolari quali i trimetiltetraidronaftaline (TTN), i trimetildiidronaftaline (TDN), la damascenone, ecc.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANONYME, 1973. Méthodes officielles d'analyse des alcools et eaux-de-vie. *J. Off. République Française*, **38**, 2 oct., 1231-1266.
- BARAUD J., 1961. Étude quantitative par chromatographie en phase vapeur des alcools et des esters de la fermentation alcoolique. *Bull. Soc. Chim.*, **10**, 1874-1875.
- BOGET M. I., FOURMAN V. G., 1933. *J. amer. chem. Soc.*, **55**, 4660.
- BOIDRON J. N., 1966. *Essai d'identification des constituants de l'arôme des vins de Vitis vinifera L.* Thèse 3^e cycle, Faculté des Sciences, Bordeaux.

- BRUNELLE R. L., 1967. Evaluation of gas liquid chromatography for the determination of the fusel oil in distilled spirits. *J. Ass. Off. Agr. Chemists*, **46** (2), 294-297.
- BRUNELLE R. L., 1968. Collaborative study of the quantitative determination of fusel oil and the ethyl acetate by gas liquid chromatography. *J. Ass. Off. Agr. Chemists*, **51** (4), 915-921.
- DAY W. C., ERDMAN J. G., 1963. *Science*, **141**, 808.
- DEMOLE E., BERTHET D., 1971. *Helv. Chim. Acta*, **54**, 681.
- DEMPLE E., ENGGIST P., SAUBERLI U., 1970. *Helv. Chim. Acta*, **53**, 541.
- DEMOLE E., BERTHET D., 1972. *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1866.
- DUBOIS P., PARFAIT A., DEKIMPE J., 1973. Présence de dérivés de l'acroléine dans un rhum à goût anormal. *Ann. Technol. agric.*, **22** (2), 131-135.
- FLANZY M., JOURET C., 1963. Contribution à l'étude des eaux-de-vie d'Armagnac par chromatographie en phase vapeur. *Ann. Technol. agric.*, **12** (1), 39-50.
- GUYMON H., 1970. Composition of California commercial brandy distillates. *Annual meeting of the American Society of Enologists, Coronado, Calif*, June 25-27.
- HRUZA D. E., VAN PRAAC M., 1974. Isolation and identification of the components of the tar of hickory wood stoke. *J. agric. Food Chem.*, **22** (1), 123-126.
- JOURET C., MOUTOUNET M., 1968. Comparaison des alcools supérieurs des eaux-de-vie d'Armagnac et des whiskies. *Ann. Technol. agric.*, **17** (2), 151-158.
- KAHN J. H., BLESSINGER E. T., 1972. Collaborative study of the quantitative gas liquid chromatographic determination of the fusel oil and other components in whisky. *J. Ass. Off. Agr. Chemists*, **55** (3), 549-556.
- LIEBICH H. M., KOENIG W. A., BAYER E., 1970. Analysis of the flavor of rum by gas liquid chromatography and mass spectrometry. *J. Chromat. Sci.*, **8**, 527-533.
- LA ROE E. G., SHIPLEY P. A., 1970. *J. Agr. Food Chem.*, **18** (1), 174-175.
- MASCRE, 1957. *Ann. pharm. franç.*, **15**, 421.
- MULIK J. D., ERDMAN J. G., 1963. *Science*, **141**, 806.
- OTSUKA K., ZENBAYA Y., ITOH M., 1974. Presence and significance of two diastereomers of β -methyl γ -octalactone in aged distilled liquors. *Agr. Biol. Chem.*, **38** (3), 485-490.
- PORCARO P. J., JOHNSTON V. D., 1961. *Analyst Chem.*, **33**, 361.
- SCHOENEMAN R. L., DYER R. H., 1968. Analytical profile of cistern room whiskies. *J. Ass. Off. Agr. Chemists*, **51** (5), 973-987.
- SCHOENEMAN R. L., DYER R. H., 1973. Analytical profile of scotch whiskies. *J. Ass. Off. Agr. Chemists*, **56** (1), 1-10.
- SCHREIER P., DRAWERT F., 1974. Gaschromatographisch-Massenspektrometrische Untersuchung fluchtiger Inhaltsstoffe des Weines. Unpolare Verbindungen des Weinaromas. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, **154**, 273-278.
- SIHTO E., NYKANEN L., SUOMALAINEN H., 1964. Gas chromatography of the aroma compounds of alcoholic beverages. *Qual. Plant. Mat. veg.*, **11** (2-4), 211-228.
- SINGER D. D., STILES J. W., 1965. The determination of higher alcohols in potable spirits: comparison of colorimetric and gas chromatographic methods. *Analyst*, **90**, 290-296.
- SINGER D. D., 1966. The proportion of 2-methyl-butanol and 3-methyl-butanol in some brandies and whiskies as determined by direct gas chromatography. *Analyst*, **91**, 790-794.
- VAN DER KLOOT A. P., TENNEY R. T., BAVISSOTTO V., 1958. *Proc. Amer. Brew.*, **96**.
- WEBB A. D., KEPNER R. E., 1961. Fusel oil analysis by means of liquid partition chromatography. *Amer. J. Enol. Vit.*, **12**, 51-69.
- WINTER M., ENGGIST P., 1971. *Helv. Chim. Acta*, 1891.