

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 69 (1978)

Heft: 4

Artikel: Composition générale des eaux-de-vie de griottes : comparaison avec les kirsch

Autor: Beaud, P. / Ramuz, A. / Rhyn, E.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983338>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 08.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Composition générale des eaux-de-vie de griottes: Comparaison avec les kirsch

P. Beaud et A. Ramuz

Laboratoire cantonal, Epalinges
Avec la collaboration technique de *E. Rbyn*

Introduction

Alors que l'eau-de-vie de cerises (*Prunus avium*) ou kirsch est clairement définie et que sa mise dans le commerce en Suisse est soumise à l'obtention d'un certificat d'authenticité, l'eau-de-vie de griottes (*Prunus cerasus*) par contre, est en vente libre.

Le but de ce travail est de comparer la composition de ces deux eaux-de-vie et de tenter de déterminer s'il est possible de les différencier par l'analyse. Les critères d'appréciation choisis ont été les teneurs en méthanol, acétate d'éthyle, alcools supérieurs et principaux composants aromatiques.

Six eaux-de-vie ont été choisies pour ces investigations, soit:

- kirsch 1 et 2: kirsch de référence, mélanges de diverses années, respectivement 1967 à 1970 et 1971 à 1973
- griottes 1 et 2: eaux-de-vie de griottes de référence élaborées en laboratoire, respectivement en 1975 et 1976
- griottes 3 et 4: eaux-de-vie de griottes du commerce.

Partie expérimentale

Réactifs

- n-Pentane — (Fluka), purum, > 99%, distillé
- n-Hexane — (Merck), pour analyse, > 99%, distillé
- Ethanol — (Merck), pour analyse, distillé
- Chlorure de sodium — (Merck), pour analyse
- Sulfate de sodium anhydre — (Merck), pour analyse, calciné, à 600°C

Substances de référence de la qualité la plus pure obtenue sur le marché.

Dosage de l'acétate d'éthyle et des alcools supérieurs

La technique utilisée a été décrite précédemment (1) (fig. 1).

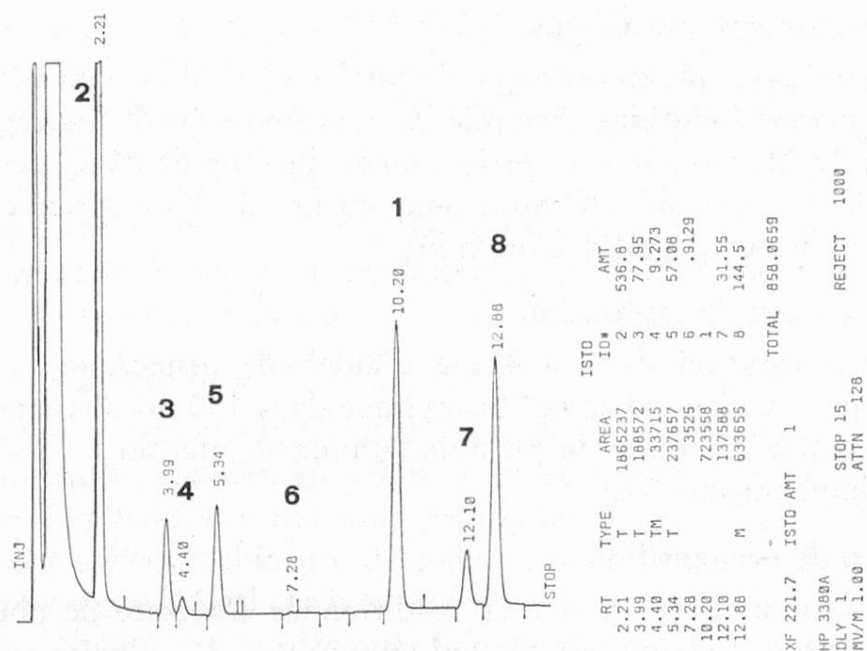


Fig. 1. Dosage des alcools supérieurs et de l'acétate d'éthyle: chromatogramme d'une eau-de-vie de griottes

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| 1 = pentanol-3 (standard interne) | 5 = méthyl-2-propanol-1 |
| 2 = propanol-1 | 6 = butanol-1 |
| 3 = acétate d'éthyle | 7 = méthyl-2-butanol-1 |
| 4 = butanol-2 | 8 = méthyl-3-butanol-1 |

Dosage du méthanol

Conditions chromatographiques

Chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard, modèle 5710A, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (flamme hydrogène (30 ml/min) — air (270 ml/min)) et couplé à un enregistreur-intégrateur Hewlett-Packard, modèle 3380A.

Colonne en verre, 2 m x 1/4", 4 mm de diamètre interne, remplie de Chromosorb 102; température isotherme de la colonne, 135°C; température de l'injecteur et du détecteur, 200°C; gaz porteur, 55 ml d'azote/min; atténuation, 32 x 10; temps de rétention, 2 minutes.

Solution standard de calibration

Préparée par dilution de 300 mg de méthanol dans 100 ml d'éthanol à 40 vol.%. Volume injecté 0,5 µl.

Préparation de l'échantillon

L'eau-de-vie est injectée directement (0,5 µl).

Aldéhyde benzoïque et dérivés

1. Conditions chromatographiques

Même appareillage que sous dosage du méthanol. Colonne en verre, 2 m x 1/4'', 2 mm de diamètre interne, remplie de Chromosorb W imprégné de 2% de Carbowax 20-M; température programmée du four de 80°C pendant 4 minutes à 140°C à raison de 4°C/min; température de l'injecteur et du détecteur, 200°C; gaz porteur, 18 ml d'azote/min;

2. Solution standard de calibration

préparée par dilution de 3 à 4 mg d'aldéhyde benzoïque et de phényl-2-éthanol et de 9 à 10 mg d'alcool benzylique dans 100 ml d'éthanol à 40 vol.%, puis additionnée d'acétate de phényle (standard interne) à raison de 60 à 70 µg/ml. Volume injecté, 2 µl.

3. Préparation de l'échantillon

Une prise aliquote d'eau-de-vie est additionnée d'acétate de phényle à raison de 60 à 70 µg/ml. Volume injecté, 2 µl (fig. 2).

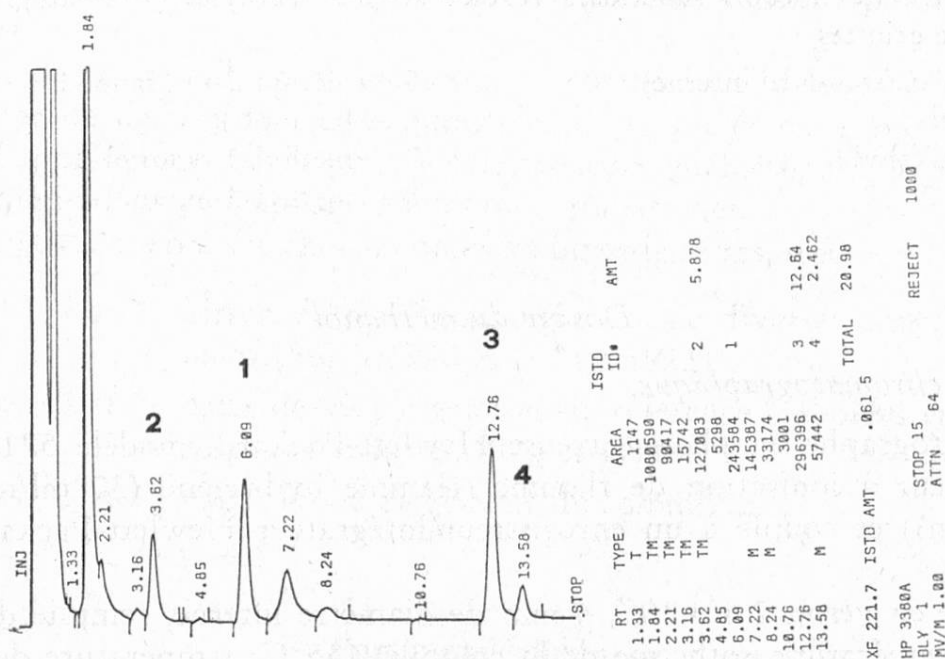


Fig. 2. Dosage de l'aldéhyde benzoïque et dérivés: chromatogramme d'une eau-de-vie de griottes

- 1 = acétate de phényle (standard interne)
- 2 = aldéhyde benzoïque
- 3 = alcool benzylique
- 4 = phényl-2-éthanol

Autres substances aromatisantes

1. Conditions chromatographiques

Chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard, modèle 5830A, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (flamme hydrogène (40 ml/min — air

(220 ml/min)) et d'un injecteur permettant l'utilisation de la technique d'injection «splittless» sur colonne capillaire (2, 3).

Colonne capillaire en verre, 20 m x 0,26 mm de diamètre interne, recouverte intérieurement d'un film d'Ucon HB-5100; température programmée du four de 50°C à 150°C à raison de 1,0°C/min; température de l'injecteur et du détecteur, 200°C; gaz porteur, 1,0 ml d'hélium/min; atténuation, 4.

2. Solution standard de calibration

Préparée par dilution de 3 à 5 mg de la substance à doser dans 100 ml de n-hexane puis additionnée de n-pentadécane (standard interne) à raison de 40 à 50 µl/ml. Volume injecté, 1 µl.

3. Préparation de l'échantillon

20 ml d'eau-de-vie sont dilués à 100 ml avec de l'eau distillée et le mélange est saturé de chlorure de sodium. La solution est extraite par 3 portions de 50 ml de n-pentane. Les trois extraits sont réunis, lavés avec 2 portions de 50 ml d'une solution à 10% de chlorure de sodium, séchés sur du sulfate de sodium anhydre et concentrés à 2 ml sur bain-marie.

L'extrait ainsi obtenu est additionné de n-pentadécane (standard interne) à raison de 40 à 50 µg/ml. Volume injecté, 1 µl (fig. 3 et 4).

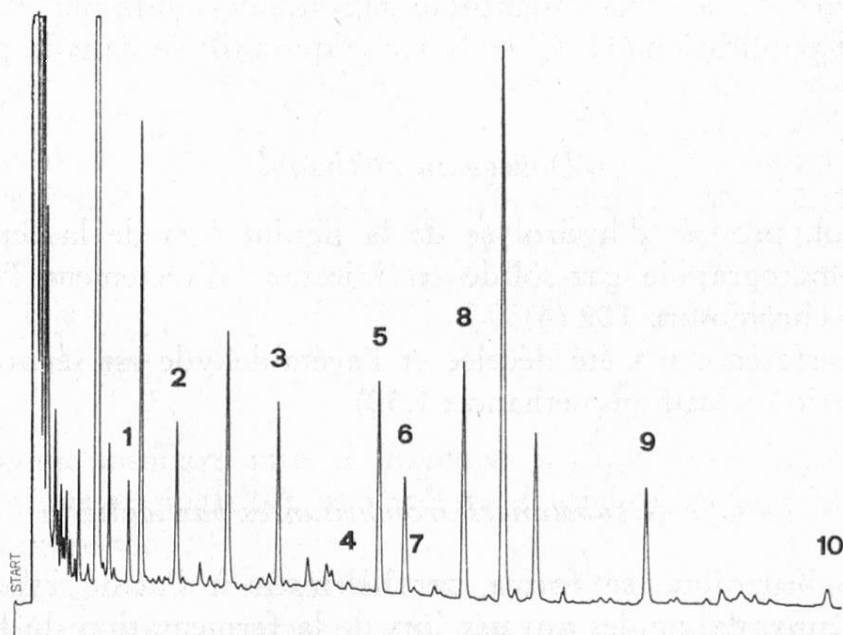


Fig. 3. Chromatogramme de l'arôme d'un kirsch sur colonne capillaire, sans adjonction de standard interne. (Se référer au tableau 1 pour la légende des pics.)

Résultats et discussion

Les résultats des dosages effectués sur les kirsch et eaux-de-vie de griottes sont consignés dans le tableau 1.

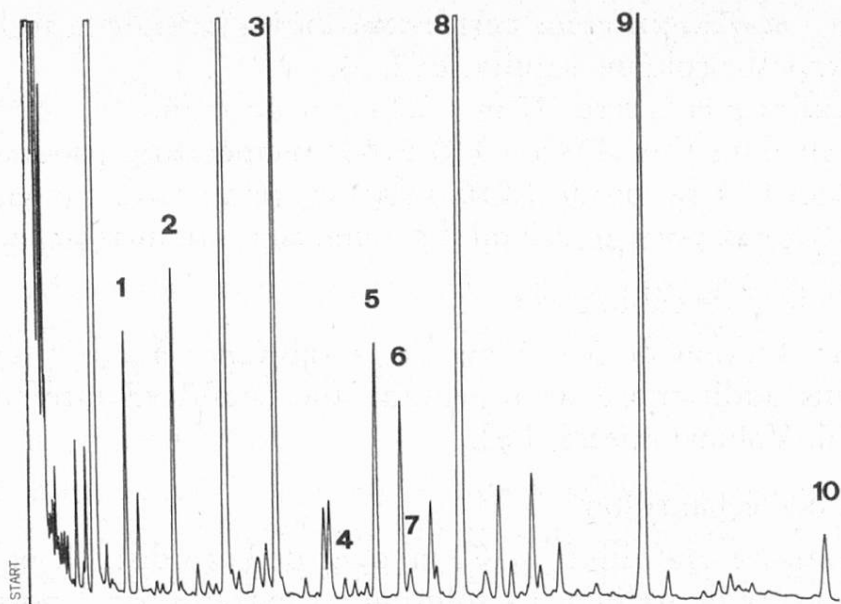


Fig. 4. Chromatogramme de l'arôme d'une eau-de-vie de griottes sur colonne capillaire, sans adjonction de standard interne. (Se référer au tableau 1 pour la légende des pics.)

Dosage de l'acétate d'éthyle et des alcools supérieurs

Les avantages de la chromatographie gaz-liquide-solide ont été exposés dans une précédente publication (1). C'est la technique utilisée dans le présent travail.

Dosage du méthanol

Le méthanol, produit d'hydrolyse de la lignine lors de la fermentation, est dosé par chromatographie gaz-solide en injectant directement l'eau-de-vie sur une colonne de chromosorb 102 (4).

Aucune interférence n'a été décelée et l'acétaldéhyde est séparé du méthanol (temps de rétention relatif au méthanol: 1,30).

Dosage de substances aromatisantes particulières

L'aldéhyde benzoïque se forme parallèlement à l'acide cyanhydrique par hydrolyse de l'amygdaline des noyaux lors de la fermentation du fruit. La quantité notable d'alcool benzylique trouvée dans les kirsch (5, 6) laisse supposer que l'aldéhyde ne subit pas une oxydation en acide benzoïque, mais plutôt une réduction en alcool benzylique. Ce phénomène se déroulerait au cours de la fermentation et non lors de la distillation (6). D'autres composants se forment également au cours de la fermentation, principalement des esters éthyliques des acides gras (7). La présence de benzoate d'éthyle (6), n-hexanol et n-octanol a aussi été reportée.

L'aldéhyde et l'alcool benzylique sont présents en quantité suffisante pour permettre un dosage direct par chromatographie gaz-liquide en présence d'acétate

Tableau 1. Composition des kirsch et des eaux-de-vie de griottes
(en mg/100 ml d'alcool absolu)

	No du pic (fig. 3 et 4)	Kirsch 1	Kirsch 2	Griotte 1	Griotte 2	Griotte 3	Griotte 4
propanol-1		320	350	540	210	41	38
butanol-2		11	12	9,3	8,6	1,9	1,7
méthyl-2-propanol-1		38	39	57	160	2,0	1,5
butanol-1		<1	<1	1	<1	—	—
méthyl-2-butanol-1		20	19	32	85	<1	<1
méthyl-3-butanol-1		90	90	140	290	3,7	2,7
acétate d'éthyle		230	230	78	110	7,1	3,6
méthanol		410	410	500	680	40	50
aldéhyde benzoïque		1,6	2,3	5,9	0,64	3,0	3,7
alcool benzylique		24	22	13	10	0,98	0,41
phényl-2-éthanol		2,9	2,6	2,5	1,3	<0,10	<0,10
hexanol-1	2	0,90	0,44	1,3	0,45	0,13	0,10
octanol-1	4	<0,01	<0,01	0,03	0,01	—	—
hexanoate d'éthyle	1	0,51	0,35	0,59	0,13	—	—
octanoate d'éthyle	3	1,4	1,4	3,1	0,54	<0,01	0,09
décanoate d'éthyle	8	1,9	3,1	6,1	2,3	0,01	0,20
dodécanoate d'éthyle	9	0,58	1,0	2,8	1,5	—	0,06
tétradécanoate d'éthyle	10	0,10	0,14	0,20	0,12	—	—
benzoate d'éthyle	5	1,8	1,5	1,2	1,3	<0,01	0,05
succinate d'éthyle	6	0,70	0,76	1,7	0,17	—	—
acétate de benzyle	7	0,03	0,13	0,05	0,19	—	—

de phényle comme standard interne. Remarquons que le standard interne utilisé dans la publication originale (6) est l'acétate de phényléthyle, composant naturel de certaines eaux-de-vie.

Les autres composants sont extraits au pentane selon la méthode décrite par *Martin* (7), mais en les concentrant dix fois au lieu de quatre avant d'être analysés par chromatographie gaz-liquide.

Comparaison kirsch — eau-de-vie de griottes de référence

L'examen du tableau 1 montre une grande similitude entre les compositions des kirsch 1 et 2 et de l'eau-de-vie de griottes 1. Les deux composants principaux dosés sont le méthanol et le propanol-1. Le rapport méthyl-3-butanol-1/méthyl-2-butanol-1 est voisin de 4,5. Le rapport alcool benzylique/aldéhyde benzoïque est

supérieur à 1. La griotte par contre semble un peu plus riche en d'autres substances aromatisantes que les deux kirsch.

Une divergence dans la composition de l'eau-de-vie de griottes 2 est à relever dans le sens d'une teneur plus élevée en alcools supérieurs et en méthanol et d'une teneur en général plus faible pour les autres composants. Cette différence pourrait être expliquée par l'utilisation de fruits de maturité insuffisante pour la fabrication de cette eau-de-vie.

Aucun critère de différenciation entre un kirsch et une eau-de-vie de griottes ne peut être donné sur la base des seuls dosages des alcools supérieurs, du méthanol, de l'acétate d'éthyle, de l'aldéhyde benzoïque et de quatre de ses dérivés.

Comparaison eau-de-vie de griottes de référence — eau-de-vie de griottes du commerce

L'alcool benzylique est considéré comme un produit caractéristique qui se forme lors de toute fermentation de fruits à noyaux par réduction de l'aldéhyde benzoïque sous l'action de levures du type *Saccharomyces cerevisiae* (6). Si le rapport alcool benzylique/aldéhyde benzoïque est toujours supérieur à 1 dans les kirsch et eaux-de-vie de griottes obtenus par fermentation des fruits, la valeur de ce rapport peut être un critère à prendre en considération lors de l'appréciation de l'authenticité de telles eaux-de-vie.

Cette hypothèse est vérifiée dans les quatre eaux-de-vie de référence, mais ne l'est plus dans les eaux-de-vie de griottes 3 et 4. En outre, les très faibles concentrations de tous les composants, à l'exception de l'aldéhyde benzoïque, montrent que ces deux eaux-de-vie sont falsifiées. Elles contiennent certainement une base naturelle mais ont été renforcées en aldéhyde benzoïque.

Résumé

Vingt-et-un composants de quatre eaux-de-vie de griottes et de deux kirsch sont dosés par chromatographie en phase gazeuse.

Des méthodes simples et rapides sont proposées pour l'identification et le dosage des sous-produits de la fermentation (méthanol, alcools supérieurs et acétate d'éthyle) et des composants caractéristiques de la fermentation des fruits à noyaux (aldéhyde benzoïque et dérivés).

La composition de l'eau-de-vie de griottes est semblable à celle du kirsch. La composition de deux eaux-de-vie de griottes authentiques est comparée à celle de deux eaux-de-vie de griottes du commerce. La falsification de ces dernières est démontrée.

Zusammenfassung

Einundzwanzig Bestandteile von vier Weichselbranntweinen und von zwei Kirschwassern werden mit Gaschromatographie bestimmt.

Einfache und schnelle Methoden zur Bestimmung von Nebenprodukten der Gärung (Methanol, höhere Alkohole und Essigsäureäthylester) und charakteristischen Produkten der Steinfruchtgärung (Benzaldehyd und Derivate) werden hier vorgeschlagen.

Die Zusammensetzung von Weichselbranntwein und von Kirschwasser ist ähnlich. Die Zusammensetzung von zwei echten Weichselbranntweinen wird mit derjenigen von zwei Weichselbranntweinen des Handels verglichen, wobei die Fälschung dieser letzteren bewiesen wird.

Summary

Twenty-one components of four morello cherry-brandies and two kirschwasser are determined by gas chromatography.

Simple and rapid methods are described for measuring the byproducts of fermentation (methanol, fusel oils and ethyl acetate) and the characteristic products of the stone-fruit fermentation benzaldehyde and its derivatives).

The composition of morello cherry-brandies and kirschwasser is similar. The composition of two authentic morello cherry-brandies and of two commercial products is compared; these last two are found to be falsified.

Bibliographie

1. *Beaud, P. et Ramuz, A.*: Dosage simultané des alcools supérieurs et de l'acétate d'éthyle dans les eaux-de-vie par chromatographie gaz-liquide-solide. *Trav. chim. aliment. hyg.* **69**, 423—430 (1978).
2. *Grob, K. und Grob, G.*: Methodik der Kapillar-Gas-Chromatographische Hinweise zur vollen Ausnützung hochwertiger Säulen. I. Teil: die Direkteinspritzung. *Chromatographia* **5**, 3—12 (1972).
3. *Grob, K. und Grob, G.*: Methodik der Kapillar-Gas-Chromatographische Hinweise zur vollen Ausnützung hochwertiger Säulen. II. Teil: Handhabung und Betrieb. *Chromatographia* **5**, 382—391 (1972).
4. *Martin, G. E. et Tenenbaum, M.*: Quantitative determination of ethanol by gas-solid chromatography. *Am. Cosm. Perf.* **87**, 35—36 (1972).
5. *Tuttas, R. und Beye, F.*: Gaschromatographische Bestimmung von Benzylalkohol in Steinobstbränden. *Z. Lebensm. Unters. -Forsch.* **155**, 88—91 (1974).
6. *Albagnac, G. et Vangheesdaele, G.*: Etudes préliminaires sur l'origine de l'alcool benzylique présent dans les kirsch. *Ind. aliment. agr.*, 1271—1274 (1975).
7. *Martin, G. E., Dyer, R. H. and Buscemi, P. C.*: Quantitative gas-liquid chromatographic determination of ethyl esters and isoamyl acetate in whiskies and rums and confirmation by mass spectrometry. *J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists* **57**, 610—613 (1974).

P. Beaud
Dr A. Ramuz
Laboratoire cantonal
Les Croisettes
CH-1066 Epalinges