Connaissance de la Vigne et du Vin,
Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, **23,** N° 3, 195-201.

ÉLIMINATION DU PRÉCURSEUR DU CARBAMATE D'ÉTHYLE DANS LES EAUX-DE-VIE DE VIN

A BERTRAND*, K. BERTSCH*, et Marie-Claude SÉGUR**

* Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux II
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)
** Bureau National Interprofessionnel de l'Armagnac, B.P. 3, 32800 Eauze (France)

Le carbamate d'éthyle est une substance naturellement présente dans tous les milieux fermentés contenant de l'éthanol. Son origine reste encore en partie inexpliquée. Dans les vins, les teneurs habituellement rencontrées sont de l'ordre d'une dizaine de microgrammes par litre. Dans les eaux-de-vie de vin, les teneurs varient de quelques dizaines à quelques centaines de microgrammes par litre. Le carbamate d'éthyle fait l'objet d'une réglementation dans certains pays à cause de ses propriétés cancérogènes.

Dans les eaux-de-vie de vin, le carbamate d'éthyle ne provient ni de celui initialement présent dans le vin distillé, ni de l'urée. Il pourrait se former à partir d'un précurseur volatil non identifié qui réagirait avec l'éthanol après la distillation.

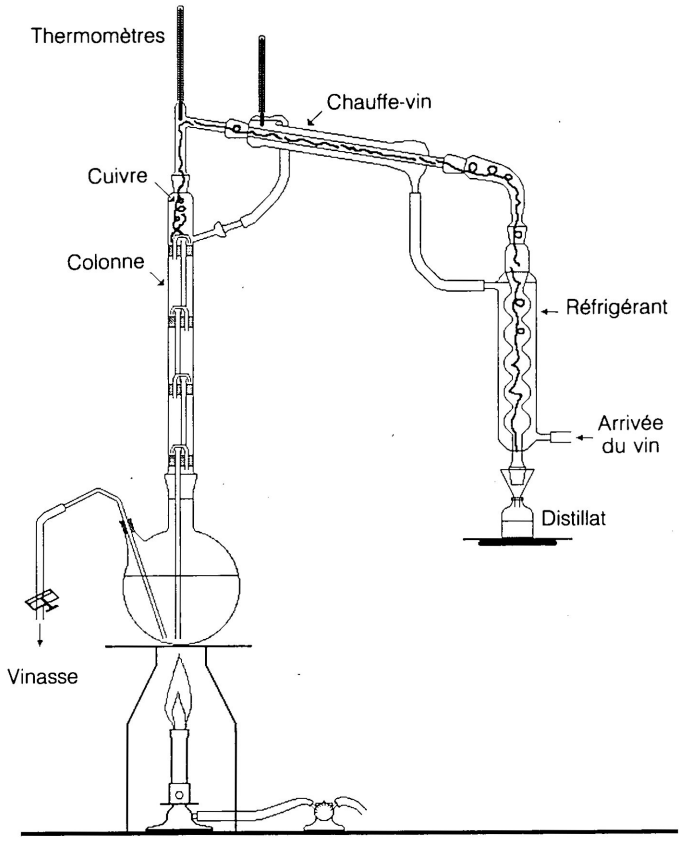
Il était intéressant de connaître, d'une part les variations de la teneur en carbamate d'éthyle des eaux-de-vie de vin à partir de la fin de la distillation et d'autre part s'il était possible d'éliminer totalement ou même partiellement ce précurseur avant qu'il ne réagisse avec l'éthanol.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

L'étude de la formation du carbamate d'éthyle au cours de la distillation a été conduite au laboratoire avec un microalambic continu en verre. Sa chaudière est constituée par un ballon de 2 litres et la colonne comporte 4 plateaux. Pour simuler le fait que les alambics sont en cuivre, des bandes de tournure de cuivre ont été placées dans l'appareil. La présence ou non de cuivre dans l'alambic nous a permis de confirmer le rôle de ce métal dans la formation du carbamate d'éthyle signalé par RIFFKIN et *al.*, 1989.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme national de recherche sur la présence et les précurseurs du carbamate d'éthyle dans les vins et spiritueux français.

Le carbamate d'éthyle est dosé selon la méthode BERTRAND et BARROS (1988) avec contrôle par spectrométrie de masse, en particulier pour les très faibles teneurs. Les autres constituants sont dosés par les méthodes traditionnelles en chromatographie en phase gazeuse utilisant des colonnes capillaires.



Alambic expérimental continu en verre.

RÉSULTATS

A. — *Évolution du carbamate d'éthyle au cours du temps*

Dans les eaux-de-vie de fruits à noyaux qui contiennent des précurseurs dérivés de l'acide cyanhydrique, la teneur en carbamate d'éthyle augmente au cours du vieillissement. Par contre, elle reste stable dans les eaux-de-vie de vin.

Cependant, nos nombreuses observations tant au laboratoire que dans la pratique montrent que dans les toutes premières heures qui suivent la distillation, la teneur en carbamate d'éthyle des eaux-de-vie de vin augmente progressivement pour atteindre un palier après environ 48 heures.

A titre d'exemple, nous donnons dans le Tableau I quelques résultats pour deux essais de laboratoire et deux essais dans la pratique.

Au laboratoire, la teneur en carbamate d'éthyle passe pour les deux essais respectivement de 92 à 204 μg par litre et de 21 à 217 μg par litre après quelques heures, puis se stabilise.

TABLEAU I

Évolution dans le temps qui suit la distillation de la teneur en carbamate d'éthyle d'eaux-de-vie obtenues au laboratoire et dans la pratique.

Les teneurs en carbamate d'éthyle sont exprimées en μg/l.

TEMPS APRÈS LA DISTILLATION	ALAMBIC DE LABORATOIRE		ALAMBIC CONTINU INDUSTRIEL	
	N° 1	N° 2	N° 1	N° 2
15 minutes	—	—	53	—
30 minutes	92	21	—	—
1 heure	163	55	188	169
2 heures	204	174	—	—
3 heures	—	195	585	508
4 heures	204	217	—	—
5 heures	—	—	625	—
24 heures	—	—	—	618
2 jours	—	—	675	633

Dans le cas de la pratique, le carbamate d'éthyle passe de 53 μg à 625 μg par litre après cinq heures et 675 μg après deux jours (essai n° 1). Dans l'essai n° 2 la teneur en carbamate d'éthyle est de 169 μg par litre après une heure, de 618 μg par litre après 24 heures et de 633 μg par litre après deux jours.

Dans les cas étudiés, la teneur en carbamate d'éthyle ne varie sensiblement plus 24 heures après la distillation.

B — *Élimination du précurseur du carbamate d'éthyle*

1°) Expérience réalisée au laboratoire :

Un des précurseurs possibles du carbamate d'éhyle pourrait-être l'acide isocyanique O = C = NH, ou bien l'acide carbamique qui est très instable. Nous avons pensé que ce précurseur pourrait être éliminé par fixation sur une résine échangeuse d'anions (*).

(*) Le Conseil Supérieur d'hygiène publique en France ayant adopté dans sa séance du 26 mars 1968 les conclusions favorables des rapporteurs quant à l'utilisation d'appareils échangeurs d'ions; une lettre circulaire émanant du Ministère de l'Agriculture, service de la Répression des Fraudes et du Contrôle de la Qualité EAG/SRF/C 1.253, en date du 20 juin 1968, précise que le traitement des eaux-de-vie, par des appareils échangeurs d'ions peut être admis en vertu de l'article 8 du décret du 19 août 1921.

Toutefois, pour ce qui est de la résine polystyrène anionique, elle devra être fortement basique, du type ammonium quaternaire, la réticulation étant assurée par le divinyl benzène.

«Ce traitement n'est pas admis pour les eaux-de-vie bénéficiant d'une appellation d'origine réglementée sauf disposition qui l'admettrait explicitement dans les textes régissant chacune d'elles».

Deux résines échangeuses d'anions de type ammonium quaternaire fortement basique ont été mises en œuvre : "IRA 400" et une résine "alimentaire" déjà utilisée dans les conditions de la pratique "E 561"; une résine échangeuse de cations "AG 50 × 12" sous forme H^+ a également été utilisée.

TABLEAU II

Influence du traitement des eaux-de-vie de vin par les résines échangeurs d'ions sur leur teneur en carbamate d'éthyle.

Traitement effectué dès la sortie de l'alambic.
Le carbamate d'éthyle est dosé 72 heures après la distillation.

Les teneurs en carbamate d'éthyle sont exprimées en μg/l.

TÉMOIN	RÉSINES UTILISÉES		
	ANIONIQUES		CATIONIQUE
	IRA 400 (OH^-)	E 561 (OH^-)	AG 50W (H^+)
93	16	26	—
56	5	—	31

Les résultats (Tableau II) montrent que les résines échangeuses d'anions fixent le précurseur à raison de 70 à 90 % alors que la résine échangeuse de cations n'élimine que la moitié du précurseur. Ceci confirme l'hypothèse de la présence d'un précurseur azoté de type acide.

2°) *Expérience réalisée dans les conditions de la pratique d'une distillerie :*

L'expérience a duré 19 heures. On a fait passer une faible fraction du distillat sur la résine alimentaire E 561; en 1 heure, 12 volumes d'eau-de-vie sont percolés à travers 1 volume de résine. L'indicateur de coloration de la résine indique que le traitement pourrait se prolonger d'une dizaine d'heures. Il semble donc possible de traiter 300 volumes d'eau-de-vie par volume de résine, peut-être même plus.

Les résultats (Tableau III) montrent que les teneurs en carbamate d'éthyle dans les fractions d'eau-de-vie traitées par la résine n'atteignent pas 1 p. 100 des doses trouvées dans les échantillons témoins.

Ceci prouve que le précurseur a été pratiquement totalement fixé par la résine avant qu'il n'ait eu le temps de réagir avec l'éthanol. Une fois formé le carbamate d'éthyle, composé neutre, n'est plus fixé par la résine.

C — *Conséquence de l'utilisation d'une résine sur les caractères analytiques et gustatifs de l'eau-de-vie de vin*

On pouvait craindre une perte de la qualité de l'eau-de-vie par fixation des acides sur la résine. En fait, la dégustation de l'eau-de-vie traitée (échantillons de l'assemblage des fractions recueillies) montre qu'elle est pratiquement identique au témoin;

ISVV

elle possède à la fois du corps et de la longueur, sa structure est excellente et elle a même perdu un peu de piquant par rapport au témoin; ceci est probablement dû à la fixation du dioxyde de carbone par la résine, ce dernier s'éliminerait de toute façon au cours de la conservation.

TABLEAU III

Teneurs en carbamate d'éthyle d'une eau-de-vie de vin en fonction de la durée du traitement sur résine E 561 (OH^-).

Essai conduit dans la pratique.
Dosages effectués 72 heures après la fin de la distillation.

DURÉE D'UTILISATION DE LA RÉSINE (heures)	CARBAMATE D'ÉTHYLE ($\mu g/l$)	
	TÉMOIN	TRAITÉ
0	423	2
2	388	1
8	438	3
13	511	3
19	483	4

La composition chimique des eaux-de-vie a été suivie en fonction du temps d'utilisation de la résine (Tableau IV). La teneur en éléments neutres (alcools, esters, composés carbonylés) est pratiquement identique entre les échantillons témoins et ceux passés sur résine; les variations peuvent être attribuées aux imprécisions des mesures ou aux fluctuations résultant de la conduite de l'alambic (il y a eu un changement de vin au cours de l'expérimentation, mais les deux vins étaient de même origine et de même nature).

L'acidité est légèrement plus faible dans l'échantillon passé sur résine après deux heures de distillation, mais après quatre heures de traitement, elle se rapproche de celle du témoin. Les échantillons traités, représentant l'assemblage des différentes fractions, montrent une diminution d'acidité par rapport au témoin d'environ 10 p. 100.

Également, la libération d'ions (OH^-) par la résine augmente le pH moyen de 0,9 unités pH; ceci s'explique par le fait que, contrairement au vin, l'eau-de-vie n'est pas un milieu tamponné. Le vieillissement en fût de chêne par la dissolution d'acide gallique devrait permettre de diminuer cette différence.

CONCLUSION

L'élimination du carbamate d'éthyle des eaux-de-vie semble pratiquement impossible si ce n'est par redistillation; de même, modifier radicalement les procédés de distillation, les modes d'élaboration et de conservation des vins paraît peu souhaitable, changer l'encépagement n'est possible qu'à long terme et cela même ne résoudrait pas le problème posé par cette substance de manière parfaitement satisfaisante.

TABLEAU IV

Influence du traitement par une résine échangeuse d'anions sur la composition chimique d'une eau-de-vie.

	DURÉE D'UTILISATION DE LA RÉSINE (heures)											
	0		2		4		8		13		19	
	Témoin	Traité	Témoin	Traité	Témoin	Traité	Témoin	Traité	Témoin	Traité	Témoin	Traité
Titre alcoométrique p. 100 vol.	62,8	63,7	56,1	56,4	63,2	62,1	65,6	65,9	64,0	64,3	64,6	64,7
Acidité totale en g d'acide acétique par hl d'alcool pur	26,8	0,9	34,2	14,9	30,4	30,9	29,3	36,4	43,0	46,7	52,0	51,9
pH	4,1	8,2	4,1	5,3	4,4	4,9	4,6	5,0	4,6	4,9	4,7	4,8
Acide méthyl-2 propionique	3,6	1,4	4,3	3,7	4,0	3,9	4,1	3,7	4,9	4,0	4,9	4,6
Acide butyrique	2,3	0,3	3,6	2,4	2,8	2,4	2,3	2,0	2,7	2,5	2,3	2,3
Acide méthyl-3 butyrique	3,2	1,8	4,3	3,2	3,0	2,9	2,9	2,8	3,4	3,4	3,2	3,1
Acide hexanoïque	3,5	1,7	4,4	3,8	3,2	3,1	2,5	2,5	3,4	3,7	2,7	2,8
Acide décanoïque	11,8	10,1	8,1	9,7	10,0	10,1	10,8	10,4	10,2	10,4	9,9	10,2
Acide dodécanoïque	0,77	0,93	0,56	0,60	0,64	0,68	0,74	0,79	0,74	0,70	0,75	0,67
Éthanal	82	108	68	74	74	62	58	63	38	53	40	46
Furfural	1,7	1,4	1,2	1,4	1,4	1,1	1,1	1,4	1,6	1,5	1,0	1,2
Acétoïne	3,2	2,8	3,7	3,2	2,8	2,2	2,6	2,9	1,4	1,0	0,9	1,2
Méthanol	239	239	236	248	273	260	248	254	264	270	260	277
Somme des alcools supérieurs C_3 + iC_4 + iC_5 (g/l)	2,91	2,97	2,64	2,65	3,07	2,89	3,16	3,36	3,08	3,15	3,12	3,14
Hexanol	7,0	7,1	7,7	7,5	8,0	7,4	7,7	7,9	6,7	6,5	7,4	7,6
Phényl-2 éthanol	32,0	32,0	27,5	26,0	29,0	31,5	26,9	27,2	33,7	34,7	28,9	29,8
Acétate d'éthyle	416	391	393	372	406	376	391	367	358	412	357	371
Somme des acétates (isoamyle, hexyle, phényl-2 éthyle)	7,6	8,7	7,0	7,1	6,4	6,0	6,4	6,5	6,2	6,2	5,6	6,1
Somme des esters éthyliques des acides en C_6, C_8, C_{10}, C_{12}	11,1	10,9	10,9	10,6	11,1	10,6	11,0	11,3	11,0	11,3	10,7	11,2
Lactate d'éthyle	138	120	183	179	137	145	153	146	125	134	139	136
Succinate de diéthyle	3,4	3,5	6,1	5,9	5,8	6,04	9,4	9,2	9,4	9,2	8,7	8,7

Sauf indication les résultats sont exprimés en mg/l.

Il faut donc éviter la formation du carbamate d'éthyle par élimination de son (ou ses) précurseur (s).

Le passage, à la sortie de l'alambic, du distillat sur une résine échangeuse d'anions fortement basique semble apporter une solution satisfaisante à cette élimination. Ce procédé admis par les hygiénistes, ne modifie pas les qualités gustatives de l'eau-de-vie, ni sa composition chimique en ce qui concerne les éléments neutres.

La résine, convenablement utilisée, n'élimine que 10 p. 100 de l'acidité totale.

Des expériences complémentaires sont nécessaires pour définir les volumes de résine nécessaires. Il semble, d'après nos premières observations, qu'un volume de résine pourrait permettre de traiter 300 volumes d'eau-de-vie.

Note reçue le 29 janvier 1990.

Remerciements

Nous remercions Messieurs D. BERNARD et C. AUBRY des Établissements Lucien BERNARD pour leurs conseils et leur aide ainsi que Mademoiselle M. BRANGER du Laboratoire Départemental agricole et viticole du Gers pour sa collaboration.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BERTRAND A. et BARROS P., 1988. Dosage du carbamate d'éthyle dans les vins et les eaux-de-vie. *Connaissance Vigne Vin,* **22,** N° 1, 39-47.

RIFFKIN H.L., WILSON R. et BRINGHURST Th., 1989. The possible involvement of Cu^{2+} peptide/protein complexes in the formation of ethyl carbamate. *J. Inst. Brewing,* 95, 121-122.