

Zeitschrift: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 96 (2005)
Heft: 3

Artikel: Authentification qualitative de la Damassine parmi d'autres eaux-de-vie de fruits à noyau
Autor: Fasnacht, Nicolas / Roth, Jean-Jacques / Ramseier, Claude
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-981947>

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: 15.03.2025

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

Authentification qualitative de la Damassine parmi d'autres eaux-de-vie de fruits à noyau

Nicolas Fasnacht, Jean-Jacques Roth, Claude Ramseier
Laboratoire cantonal, Fbg des Capucins 20, 2800 Delémont

Reçu le 4 Novembre 2004, accepté le 13 May 2005

Introduction

La damassine est une petite prune bleue-rouge, que l'on trouve principalement dans le Canton du Jura. Elle est ainsi ancrée dans la tradition jurassienne depuis plus de deux siècles. D'origine incertaine, mais probablement syrienne (Prune de Damas), ce fruit est mis en fermentation une fois tombé de l'arbre puis distillé pour donner l'eau-de-vie de damassine ou Damassine, dont une appellation d'origine contrôlée (AOC) est en cours d'enregistrement (1). La démarche de l'Interprofession Damassine, organisation responsable de la demande d'AOC, vise à protéger la production de Damassine et l'utilisation du nom « Damassine » à l'intérieur du Canton du Jura (2). Si cette demande aboutit, il faudra dès lors être capable de déceler toute tromperie, et selon toute vraisemblance la cuvée 2004 devrait déjà être qualifiée d'AOC.

Cette petite prune à dominante bleue-rouge, mais rose et jaune sur les côtés, mesure environ deux centimètres et a la forme d'une mirabelle. Visuellement, il existe des différences avec les autres fruits à noyau comme la cerise, l'abricot ou les autres prunes telles la mirabelle et la bérudge ou encore la reine-claude. Par contre, une fois la damassine distillée, il devient très difficile de la différencier. Le goût et l'odeur apportent une information supplémentaire mais pas suffisante, tant ces prunes sont proches. L'identité de la Damassine doit donc pouvoir être prouvée d'une autre manière. Les boissons alcoolisées sont analytiquement identifiables par la détection des composés organiques volatils au moyen de la chromatographie en phase gazeuse (3). D'autres méthodes comme la chromatographie ionique, mais également la RMN ou la spectrométrie de masse au ^{13}C (4, 5), sont utilisées. Toutes ces techniques sont mises en œuvre principalement pour le contrôle de l'authenticité des alcools comme le whisky, la vodka ou le rhum. Les eaux-de-vie de fruits sont plutôt analysées pour en extraire les arômes, en utilisant par exemple des fluides supercritiques comme le gaz carbonique (6).

L'analyse des substances de la Damassine a été effectuée en même temps que la quantification de l'uréthane (7), une substance cancérigène dont une valeur limite a été introduite en Suisse. Cette analyse s'est faite par GC-MS et a révélé environ 40 substances chimiques principales pour la Damassine. En comparant ces molécules avec celles d'autres fruits à noyau, il doit être possible de pouvoir caractériser les différences et ainsi créer une sorte de carte d'identité spécifique à chaque eau-de-vie.

Matériel et méthode

250 µl d'échantillon et 5 µl de propylcarbamate à 50 mg/l (40 % éthanol/60 % eau) comme standard interne ont été pipetés avec des seringues Hamilton dans un vial de 0,7 ml pour injection. Un chromatographe GC 8000 Top (ThermoQuest), équipé d'un injecteur split-splitless à 240°C en mode split (split ratio de 18), a été utilisé avec une colonne ZB-WAX de 30 m × 0,25 mm i.d. et 0,25 µm d'épaisseur. 1 µl a été injecté sur la colonne en split avec le programme de température suivant: 40°C (3 min), puis 4°C/min jusqu'à 150°C et 10°C/min jusqu'à 240°C où la température a été stabilisée pendant 5,5 minutes, le tout à un flux d'hélium constant de 1,1 ml/min. L'acquisition sur un spectromètre de masse Voyager (ThermoQuest) s'est fait à une vitesse de 2,5 pts/sec sur une gamme de 10 à 420 uma. Les données chromatographiques ont été extraites par le système d'acquisition Xcalibur 1.2.

Pour chaque eau-de-vie, une analyse statistique a été effectuée et les substances avec les plus grandes différences par rapport à la Damassine ont été cherchées. Afin de pouvoir définir un point de comparaison, un rapport a été calculé en divisant l'aire des pics de l'eau-de-vie par l'aire moyenne des pics de la Damassine. Pour chaque échantillon, ce rapport a été calculé, puis le plus grand (respectivement le plus petit) a été répertorié. A noter encore que toutes les surfaces de pics ont été corrigées via le standard interne. La teneur en alcool des eaux de vies étant proche de 40 %, aucune correction n'a été faite par rapport à la teneur exacte en alcool.

Résultats et discussion

Dans un premier temps, on a cherché à connaître si la grande dispersion à l'intérieur des 84 échantillons de Damassine provenait de paramètres comme le type de multiplication (arbres greffés, non greffés), le type de fermentation (enzyme, levure, acide ou sans adjonction) ou le distillateur utilisé. La multiplication par greffage était un point de discorde lors de la déposition de l'AOC pour la Damassine. Le greffage d'une branche de damassinier sur un arbre d'une espèce sauvage pourrait influencer le fruit durant 5 ans avant de disparaître. Cette technique, passablement utilisée de nos jours, pourrait expliquer la grande dispersion trouvée dans toutes les molécules analysées. Cependant, on n'a pas pu mettre en évidence de réelles différences entre les deux modes de multiplication, comme l'illustre la figure 1.

Les 12 échantillons de Damassine provenant d'arbres greffés ont une distribution des aires de pic plus ou moins équivalente à celle des échantillons pour les arbres dont la multiplication s'effectue par rejet de souche. Par ailleurs, on arrive

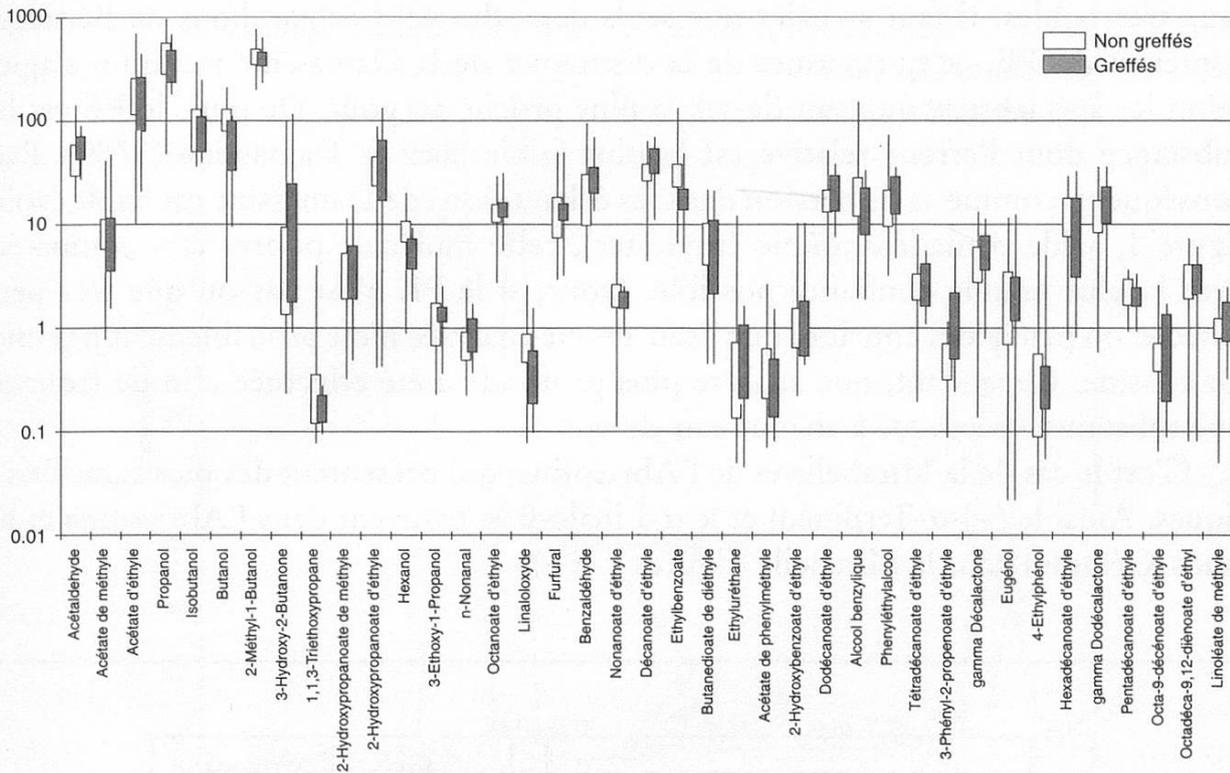


Figure 1 Comparaison de la distribution des aires de pic des échantillons de Damassine pour des multiplications par greffage et par rejet de souche pour toutes les substances trouvées par GC-MS. Les rectangles représentent les valeurs comprises dans le 50% des échantillons autour de la médiane, les barres d'erreur montrant le maximum et le minimum. L'axe des ordonnées, en échelle logarithmique, représente l'aire du pic et les substances sont classées selon leur temps de rétention

aux mêmes conclusions en comparant la fermentation sans adjonction avec les autres types de fermentation, ainsi que les deux types de distillateur (graphes non montrés). La très grande dispersion des échantillons de Damassine doit donc provenir d'un autre paramètre, comme l'âge des fruits à la tombée de l'arbre ou encore les temps de fermentation et de remuage.

Seules des eaux-de-vie de fruits à noyau ont été analysées par chromatographie gazeuse liée à un spectromètre de masse, les autres fruits (à pépins par exemple) comprenant beaucoup plus de différences avec la Damassine. La Mirabelle (n=3), la Bérudge (n=9), la Prune (n=3), la Cerise (Kirsch) (n=2), l'Abricotine (n=2), le Pruneau (n=2), la Reine-Claude (n=5) ainsi que 10 assemblages ont été comparés à la Damassine (n=84) dans le but de trouver des divergences parmi toutes les substances présentes.

Tout d'abord, leur chromatogramme a été comparé avec celui de la Damassine. Il en ressort que le pentadécanoate d'éthyle (PE) est un bon indicateur de l'authenticité d'une Damassine, puisqu'il a été recensé dans 90% des échantillons de Damas-

sine contre 50% dans les échantillons des autres eaux-de-vie, et très souvent à des taux très faibles. Il faut signaler que seuls deux des neuf échantillons de Bérudge contenait du PE, ce qui permet de la distinguer de la Damassine puisqu'il s'agit, selon les spécialistes, de l'eau-de-vie la plus proche au goût. De plus, le PE est la substance dont l'erreur relative est la plus faible chez la Damassine (37%). Par conséquent, comme sa dispersion dans les échantillons de Damassine est faible (voir figure 1, acide pentadécanoïque éthylester), cette molécule pourra être comparée avec la plus grande confiance possible. Donc, si le PE n'est pas ou que très peu détecté, on peut alors conclure que l'eau-de-vie analysée n'est probablement pas une Damassine. Cependant, une analyse plus profonde a été effectuée afin de trouver une substance spécifique à chaque eau-de-vie.

C'est le cas de la Mirabelle et de l'Abricotine, qui présentent des pics caractéristiques. Ainsi le (+)- α -Terpinéol et le α -Linalool se trouvent dans l'Abricotine et le trans-Géraniol dans la Mirabelle (figures 2 et 3).

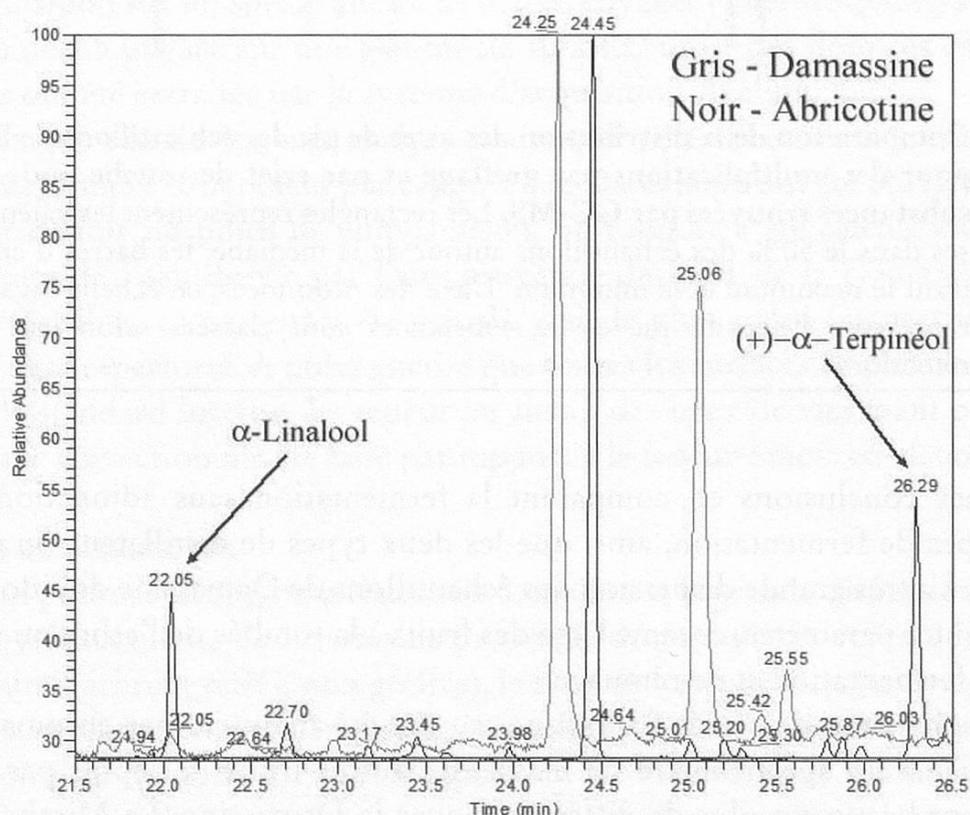


Figure 2 Chromatogramme GC-MS de l'Abricotine superposé à celui de la Damassine. L' α -Linalool a un pic à 22,05 et le (+)- α -Terpinéol à 26,29. A 25,06, le benzoate d'éthyle a une aire plus grande chez la Damassine

Comme les autres eaux-de-vie étaient chimiquement très proches de la Damassine, elles ont du être différenciées par des rapports d'aires de pic.

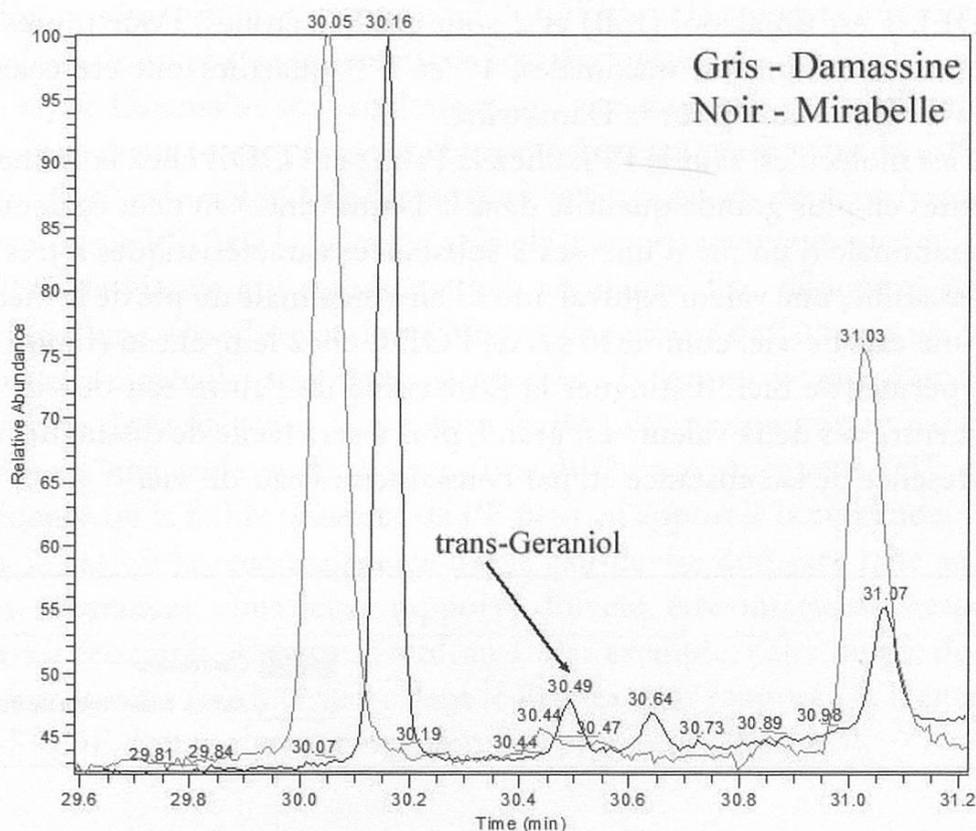


Figure 3 Chromatogramme GC-MS de la Mirabelle superposé à celui de la Damassine. A 30,49, le trans-Géraniol est la substance caractéristique de la Mirabelle

Au total, 8 molécules permettent de différencier la Damassine des 5 autres eaux-de-vie. Le tableau 1 montre en dessous ou en dessus de quelle valeur doit se situer le rapport pour pouvoir conclure de quelle eau-de-vie il s'agit.

Tableau 1

Liste et rapports des molécules permettant de distinguer la Damassine de la Prune, de la Cerise, du Pruneau et de la Bérudge

Molécule	Abréviation	Odeur	Trouvée dans	Rapport
Isobutanol	ISB	Doux, sucré, moisi	Prune	<0,5
Nonanoate d'éthyle	NE	–	Cerise	<0,5
2-hydroxybenzoate d'éthyle	HBE	–	Cerise	<0,2
3-phényl-2-propenoate d'éthyle	PPE	–	Prune	>1,75
γ-décalactone	g-déc	Fruité, pêche, noix de coco	Cerise	<0,1
Hexadécanoate d'éthyle	HE	–	Bérudge	<0,7
γ-dodécalactone	g-dod	Fruité, pêche, abricot	Pruneau, Reine-Claude	<0,1 <0,2
Octadéca-9,12-diénoate d'éthyle	ODE	–	Pruneau, Reine-Claude	<0,2 >2,0
Pentadécanoate d'éthyle	PE	–	Assemblage	<0,3

Sur ces 8 molécules, 5 sont des esters d'acides carboxyliques (NE, HBE, PPE, HE et ODE), 1 est un alcool (ISB) et 2 sont des γ -lactones. Pour toutes ces substances, les aires minimales, maximales, 1^{er} et 3^{ème} quartiles ont été calculés puis comparés avec les valeurs pour la Damassine.

Toutes les molécules, sauf le PPE chez la Prune et l'ODE chez la Reine-Claude, sont présentes en plus grande quantité dans la Damassine. On peut également noter que l'aire minimale d'un pic d'une des 8 substances caractéristiques a très souvent, chez la Damassine, une valeur équivalente à l'aire maximale du pic de la même molécule dans une eau-de-vie, comme le cas de l'ODE chez le pruneau (figure 4). Cette différence permet de bien distinguer la Damassine de l'autre eau-de-vie. En effet, plus l'écart entre ces deux valeurs est grand, plus il sera facile de distinguer avec précision la présence de la substance et, par conséquent, l'eau-de-vie.

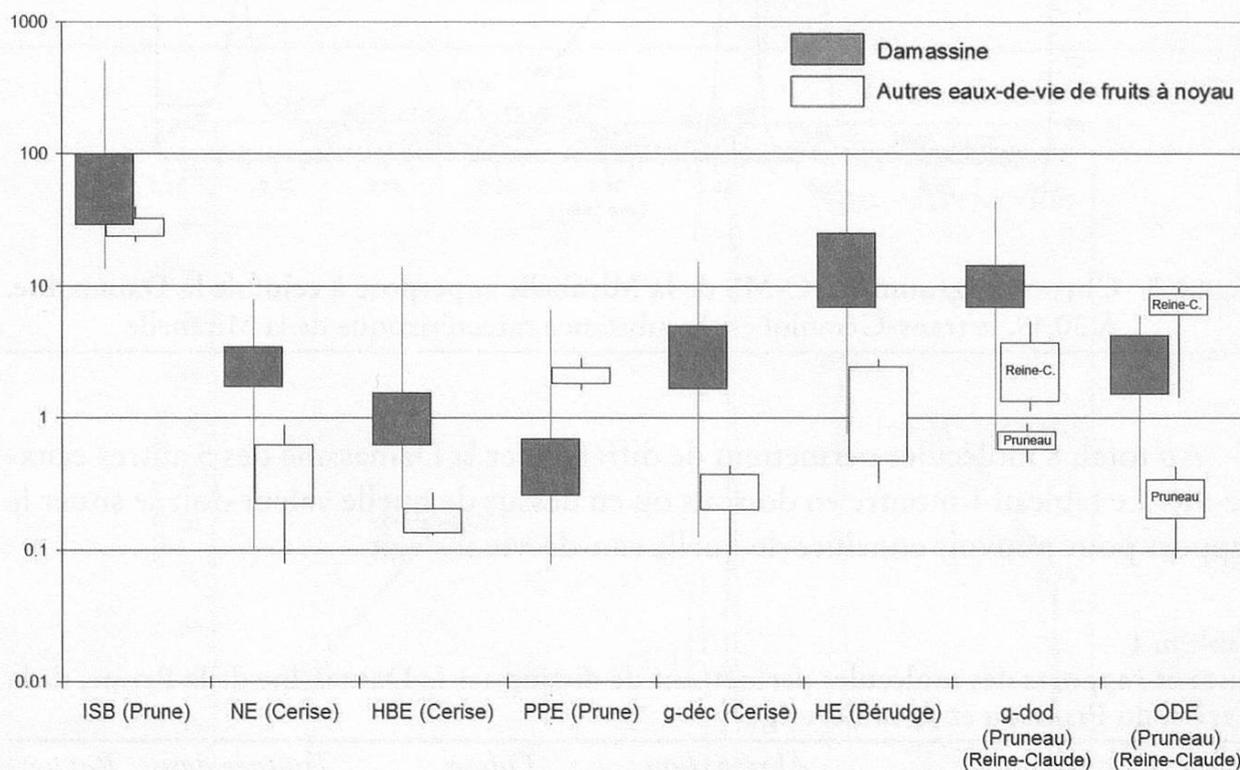


Figure 4 Substances caractéristiques permettant la différence entre la Damassine et les 5 eaux-de-vie impossibles à distinguer avec une substance spécifique. Les rectangles représentent les valeurs comprises dans le 50 % des échantillons autour de la médiane, les barres d'erreur montrant le maximum et le minimum. L'axe des ordonnées, en échelle logarithmique, représente l'aire du pic et les substances sont classées selon leur temps de rétention. ISB: Isobutanol; NE: Nonanoate d'éthyle; HBE: 2-Hydroxybenzoate d'éthyle; PPE: 3-Phényl-2-propénoate d'éthyle; g-déc: gamma décalactone; HE: Hexadécanoate d'éthyle; g-dod: gamma dodécalactone; ODE: Octadéca-9,12-diénoate d'éthyle

Par ailleurs, les variations entre les différents échantillons pour une seule molécule sont parfois très importantes comme pour l'ODE, dont le rapport entre sa valeur maximale et minimale est plus grand que 100. Toutefois pour cette molécule, seuls 5 échantillons (6 %) de Damassine sont en dessous de l'aire maximale pour le Pruneau.

On a également remarqué pour chaque substance permettant la différenciation que seuls 1 à 10 échantillons de Damassine se situaient en dessous (respectivement en dessus pour le PPE) de la valeur maximale (respectivement minimale) de l'aire du pic de l'eau-de-vie, ce qui représente une confiance d'au minimum 90 % dans la désignation d'une vraie Damassine. Comme une erreur de 10 % au maximum subsiste, plusieurs molécules sont donc nécessaires à la reconnaissance d'une eau-de-vie pour s'assurer de sa présence. Cependant, la Bérudge ne comportait par rapport à la Damassine qu'une seule molécule avec une différence acceptable (HE plus faible), mais l'absence ou la faible présence de PE peut en apporter la certitude.

Dans le cas où la reconnaissance d'une eau-de-vie doit être faite au moyen de plusieurs substances, tous leurs rapports doivent être inférieurs, respectivement supérieurs à ceux présentés sur le tableau 1. Par exemple, l'aire du pic du γ -dodécalactone doit être dix fois inférieure dans le Pruneau par rapport à la Damassine, mais l'aire de l'ODE doit également être cinq fois plus petite (figure 5).

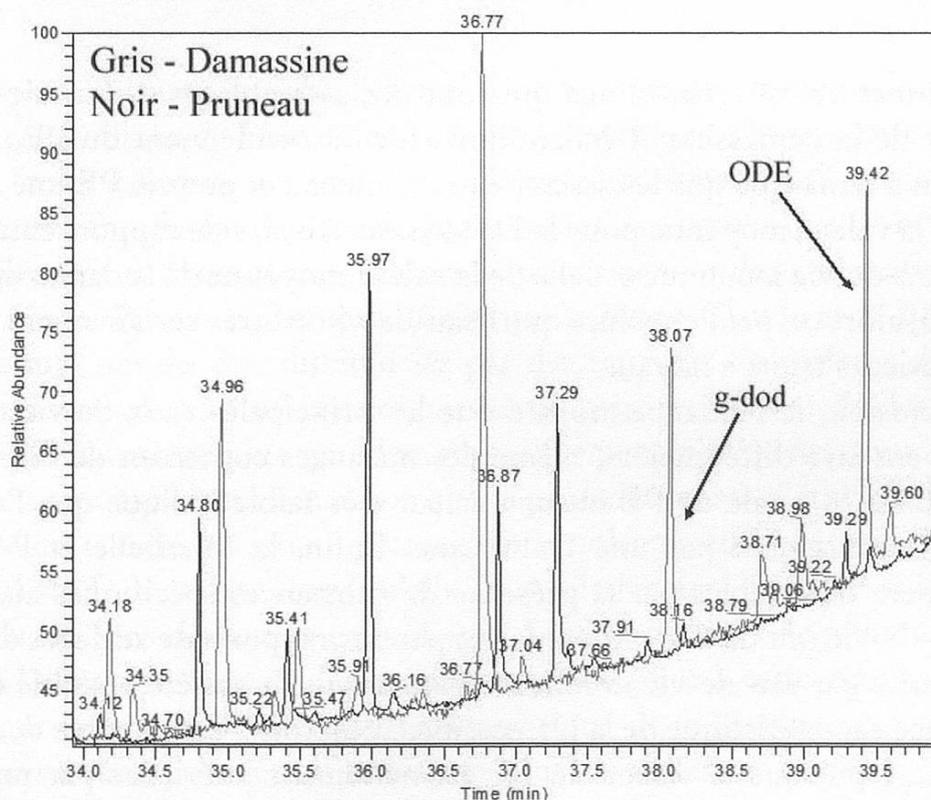


Figure 5 Chromatogramme GC-MS du Pruneau superposé à celui de la Damassine. A 38,07 (38,16), l'aire du pic du γ -dodécalactone est plus de 10 fois inférieure dans le Pruneau. A 39,42, l'aire du pic de l'ODE est plus de 5 fois inférieure

Afin de déterminer la contenance d'une eau-de-vie inconnue, on procédera à l'analyse selon le schéma de la figure 6.

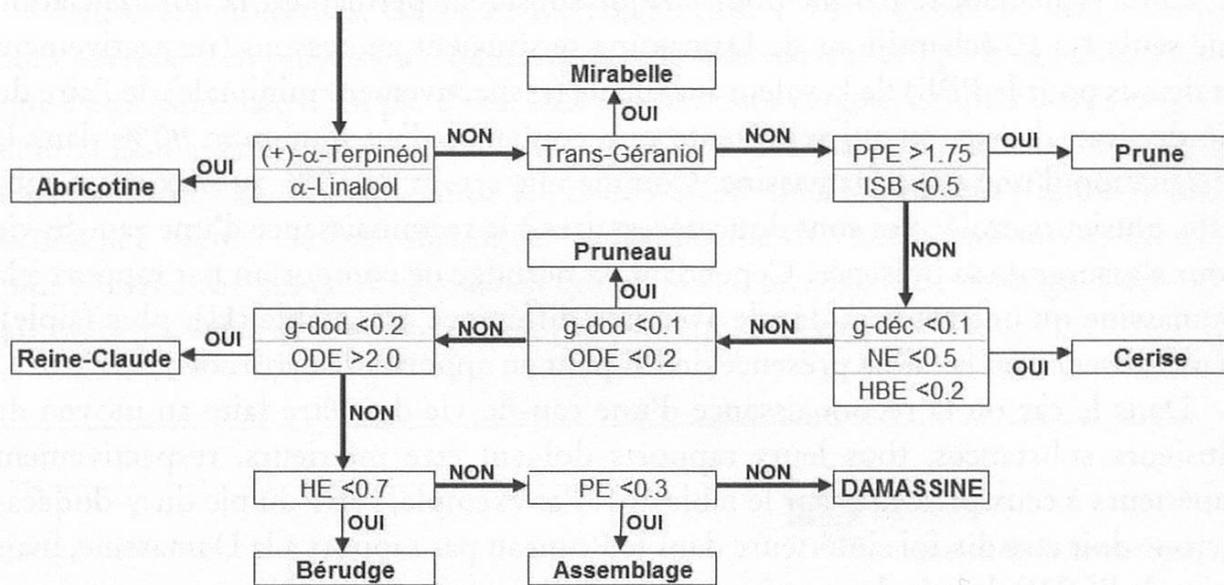


Figure 6 Résumé de la méthode qualitative de détection des eaux-de-vie de fruits à noyau

Si l'on omet les 10 échantillons qui sont des assemblages d'eaux-de-vie et qui contiennent de la damassine, 8 échantillons sur 38 contiennent du PE, soit 20%. Toutefois on a remarqué que les assemblages contenaient pour le PE une aire de pic inférieure à la valeur moyenne pour la Damassine. Ainsi, si le rapport entre l'aire du pic pour l'eau-de-vie inconnue et celle de la valeur moyenne de la damassine est plus petit que 0,3, alors on peut conclure que l'eau-de-vie est très certainement un assemblage de plusieurs fruits à noyau.

En conclusion, la tendance montre que les principales eaux-de-vie de fruits à noyau peuvent être différenciées, même des mélanges contenant de la Damassine. De plus, l'absence totale de PE ou une valeur très faible indique que l'eau-de-vie analysée n'est sûrement pas une Damassine. Enfin, la Mirabelle et l'Abricotine sont facilement détectables par la présence de substances spécifiques alors que les autres eaux-de-vie ont dû être différenciées par des rapports de surfaces de pic pour 1 à 3 molécules par eau-de-vie. Malheureusement, il n'a pas été possible de trouver une substance caractéristique de la Damassine. Toutefois il est possible de distinguer un assemblage puisque la valeur du PE est nettement inférieure par rapport à la Damassine. Une augmentation du nombre d'analyses pourrait permettre d'affiner les résultats surtout en ce qui concerne le PE, la substance clé dans la différenciation de la Damassine.

Perspectives

La distinction par une substance caractéristique entre les différentes eaux-de-vie analysées est possible pour l'Abricotine et la Mirabelle, et pour toutes les autres, par rapports de surfaces de pic. Afin de vérifier la validité des rapports d'aires de pic, le nombre de mesures devrait être augmenté, ce qui aurait pour conséquence un rapport plus précis et donc une plus grande sûreté dans l'authentification d'une vraie Damassine.

Lors de l'analyse chromatographique, environ 45 % des molécules identifiées avec une bonne certitude étaient des esters d'acides carboxyliques et environ 25 % des alcools. Une chromatographie gazeuse en Headspace-SPME (8, 9), très utilisée actuellement, pourrait apporter des informations supplémentaires et permettre une meilleure authentification de la Damassine. De nouvelles substances caractéristiques de la Damassine ou des autres eaux-de-vie pourraient ainsi être trouvées grâce à cette méthode.

Remerciements

Nous remercions particulièrement Monsieur Michel Thentz de la Station d'arboriculture du Jura à Courtemelon, ainsi que les producteurs qui nous ont fourni les échantillons certifiés de Damassine; Madame Valérie Siegenthaler, laborantine au Laboratoire cantonal pour les analyses GC-MS des eaux-de-vie.

Résumé

L'analyse en chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) de 84 échantillons de Damassine et de 38 échantillons d'autres eaux-de-vie provenant de fruits à noyau a révélé des indices permettant l'authentification de la Damassine, une eau-de-vie typique du Jura suisse. On a trouvé que l'Abricotine et la Mirabelle possèdent des molécules caractéristiques et sont donc identifiables en cas de tromperie. La Prune, le Pruneau, la Cerise, la Reine-Claude et la Bérudge (une sorte de prune) ont du être différenciés par des rapports de surfaces de pic. Pour chaque eau-de-vie, de 1 à 3 substances ont été trouvées pour lesquelles les aires de pic étaient significativement plus grandes, respectivement plus petites que celles de la Damassine. On a également remarqué que le pentadécanoate d'éthyle jouait un rôle important dans la différenciation, puisque cette molécule était présente dans tous les échantillons de Damassine, alors qu'elle était relativement faible et même absente dans les échantillons des autres eaux-de-vie. Les assemblages de plusieurs eaux-de-vie avec la Damassine sont également identifiables grâce à cette substance. Cependant, comme aucune molécule n'est caractéristique de la Damassine, l'authentification ne pourrait être prouvée qu'en augmentant sensiblement le nombre d'analyses.

Zusammenfassung

Die GC-MS Analyse von 50 Damassineproben und 18 verschiedenen Spirituosenproben aus Steinobst gab Indizien zur Authentizität für die Echtheit von

Damassine, eine typische schweizerische Spirituose aus dem Kanton Jura. Wir haben gefunden, dass Abricotine (Aprikose) oder Mirabelle charakteristische Moleküle besitzen und im Fall einer Täuschung leicht identifizierbar sind. Die Pflaume, die Dörrpflaume, die Kirsche und die Berudge (eine Pflaumensorte) wurden durch die Verhältnisse von Peaks unterschieden. Zwischen ein bis drei Substanzen wurden gefunden, die in grösseren beziehungsweise kleineren Mengen in den Spirituosen vorhanden waren als in Damassine. Wir haben auch bemerkt, dass Ethlynpentadecanoat eine grosse Rolle für die Echtheit von Damassine spielt, weil dieses Molekül in allen Damassineproben und in nur 33 % der anderen Branntweinproben anwesend war. Wir haben daraus geschlossen, dass die untersuchte Spirituose wahrscheinlich keine Damassine ist, wenn diese Substanz nicht vorhanden ist. Da die Damassine kein charakteristisches Molekül besitzt, könnte die Echtheit nur mit einer Erhöhung der Probenanzahl bewiesen werden.

Summary "Statistical analysis and qualitative method for the authentication of Damassine among other spirits from stone fruits"

GC-MS analysis of 50 samples of Damassine and 18 samples of others spirits from stone fruits gave some indications for the authentication of Damassine, a typical Swiss alcoholic beverage from the swiss Jura. We found that Abricotine (apricot) or Mirabelle have specific molecules and are easily identifiable in case of a cheating. Plum, Prune, Cherry and Berudge (a type of plum) were identified using peak area ratios. From 1 to 3 substances were found to be in higher respectively lower amounts in spirits than in Damassine. We also observed that ethylpentadecanoate plays an important role in the differentiation of Damassine since this molecule was present in all samples of Damassine and in only 33 % of others spirits. We concluded that the analysed spirit is probably not a Damassine if this substance is not detected. However no molecule was specific to Damassine and the authentication could only be proved by increasing considerably the number of samples.

Key words

Damassine, authentication, GC-MS, fruit spirits, stone fruits

Références

- 1 Etat de la demande d'AOC pour la Damassine, <http://www.aoc-igp.ch/ver-fr/infos/somm.htm>
- 2 Demande d'enregistrement d'une Appellation d'origine contrôlée pour la Damassine, <http://www.jura.ch/damassine/demande2.htm>
- 3 *Savchuk S.A., Vlasov V.N., Appolonova S.A., Abruzov V.N., Vedenin A.N., Mezinov A.B. and Grigor'yan B.R.*: Application of Chromatography and Spectrometry to the Authentication of Alcoholic Beverages. *J. Anal. Chem.* **56**, 214–231 (2001)
- 4 *Lachenmeier D.W., Attig R., Frank W. and Athanasakis C.*: The use of ion chromatography to detect adulteration of vodka and rum. *Eur. Food Res. Technol.* **218**, 105–110 (2003)

- 5 *Bauer-Christoph C., Wachter H., Christoph N., Rossmann A. and Adam L.:* Assignment of raw materials and authentication of spirits by gas chromatography, hydrogen- and carbon-isotope ratio measurements I. Analytical methods and results of a study of commercial products. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **204**, 445–452 (1997)
- 6 *Perrut M. and Nunes Da Ponte M.:* The extraction of aromas from fermented and distilled beverages. Proceedings of the 4th International Symposium on Supercritical fluids, ISBN 4-925085-02-6, vol. C, p. 845 (1997)
- 7 Uréthane dans les eaux-de-vie de fruits à noyau: comment éviter le problème?, Communiqué du Laboratoire Cantonal du Jura,
http://www.jura.ch/services/iaj/bulletins/communiquereurethane_eaux_de_vie.pdf
- 8 *Wang L., Xu Y., Zhao G. and Li J.:* Rapid Analysis of Flavour Volatiles in Apple Wine Using Headspace Solid-Phase Microextraction. *J. Inst. Brew.* **110**, 57–65 (2004)
- 9 *Wardencki W., Michulec M. and Curylo J.:* A review of theoretical and practical aspects of solid-phase microextraction in food analysis. *Int. J. Food Sci. Tech.* **39**, 703–717 (2004)

Adresse de correspondance: Dr Claude Ramseier, Laboratoire cantonal, Faubourg des Capucins 20, 2800 Delémont, Suisse, e-mail: clauder.ramseier@jura.ch