

Mbuyi B. Musongela

ETUDE DES COMPOSES VOLATILS DE LUTUKU
DE FABRICATION ARTISANALE

Les composés volatils en très faibles concentrations doivent être isolés, concentrés et purifiés. Nous avons choisi l'adsorption sur le Tenax après extraction et entraînement par un courant gazeux. La désorption est faite sous courant d'Hélium; les composés volatils sont injectés dans un chromatographe gazeux. Le couplage chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse a permis la détermination des composés volatils de Lutuku ordinaire et de lutuku 500, espèce bidistillée. Quelques composés restent non identifiés. Les conséquences de la consommation exagérée du lutuku sont également examinées.

INTRODUCTION

Quelques études de chromatographie gazeuse sur les boissons fermentés ont été réalisées. Les auteurs ont utilisé la technique du dosage par injection directe de l'échantillon dans le chromatographe. Cela explique pourquoi leurs résultats sont essentiellement constitués d'alcools supérieurs, tels que propanol, isobutanol, alcool amylique, éthanol et d'acétate d'éthyle. La technique d'injection directe convient très bien pour les substances en concentration suffisamment élevées [3, 5, 10, 13]. Les constituants volatils odorants, responsables de l'arôme sont généralement en concentration très faible (0,1 à 30 mg/l).

Leur étude exige une plus grande élimination possible d'eau

et des substances non volatiles, cela signifie qu'il faut purifier et concentrer ces substances. Pour cela on peut penser à la distillation fractionnée et à l'extraction par solvant. Ces techniques sont longues et causent la perte des composés les plus volatils [4].

Les travaux de A. Bertrand [2] et de P. Dirinck [6] soutiennent le procédé qui consiste à faire circuler un courant de gaz inerte à travers l'échantillon et à recueillir les substances extraites. Comme on opère à la température basse et que le solvant n'intervient pas, il y a lieu de penser qu'on a saisi autant que faire se peut le plus de substances volatiles. C'est ce procédé que nous utiliserons pour déterminer les substances volatiles odorantes du lutuku. L'identification de ces composés est assurée par la spectrométrie de masse couplé avec la chromatographie gazeuse; le spectre de masse étant relevé au sommet de chaque pic de chromatogramme. Nous terminerons par un examen des conséquences liées à la consommation exagérée du lutuku.

PARTIE EXPERIMENTALE: ADSORPTION DE L'ÉCHANTILLON

Un courant d'azote de 200 ml/min circule à travers l'échantillon à étudier (Fig. 1). Les gaz extraits, saturés en vapeur de liquide, sont piégés sur un adsorbant, Tenax C.G. à mailles de

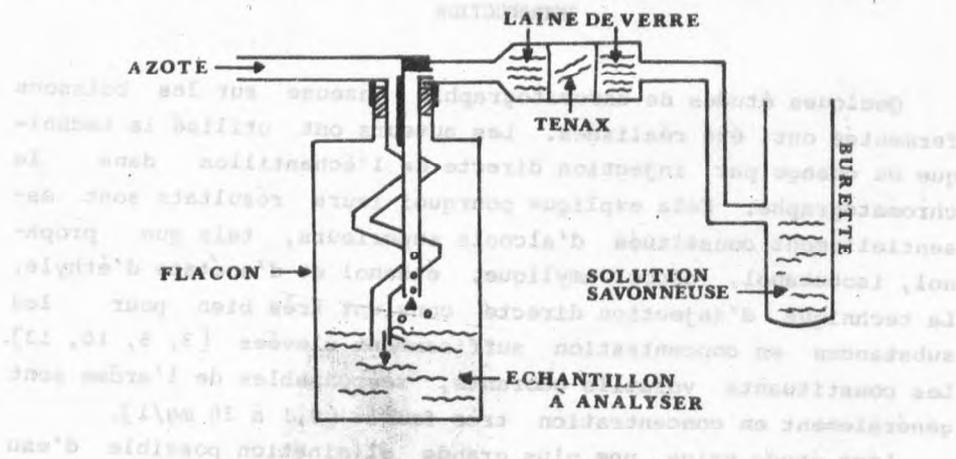


Fig. 1. Dispositif d'adsorption

60-80, qui est un polymère polaire polyaromatique stocké dans un tube en pyrex de 6 mm de diamètre interne et de 16 cm de long. La collection des substances volatiles est arrêtée lorsque 3 l de N_2 ont traversé le piège de Tenax. Le Tenax a été choisi en raison de sa grande stabilité thermique et de son hydrophobie. 50 mg d'adsorbant ont été utilisés.

INJECTION DE L'ÉCHANTILLON

L'injection de l'échantillon est exécutée par sa reconcentration dans un piège réfrigéré.

Un four à désorption contenant le tube d'adsorption de Tenax et une bobine de préchauffage du gaz de transfert est construit et relié à un second four de température constante renfermant une valve Valco à 6 voies. Celle-ci est liée à un piège réfrigéré, à l'arrivée du gaz de transfert et du gaz porteur et à la colonne. Le tube préparé comme indiqué sur la Fig. 2 est chauffé graduellement jusqu'à $220^\circ C$, sous un courant d'Hélium de 14 ml/min et avec la valve en position de transfert. Les composés ainsi désorbés sont balayés et reçus par un spiral plongé dans l'azote liquide.

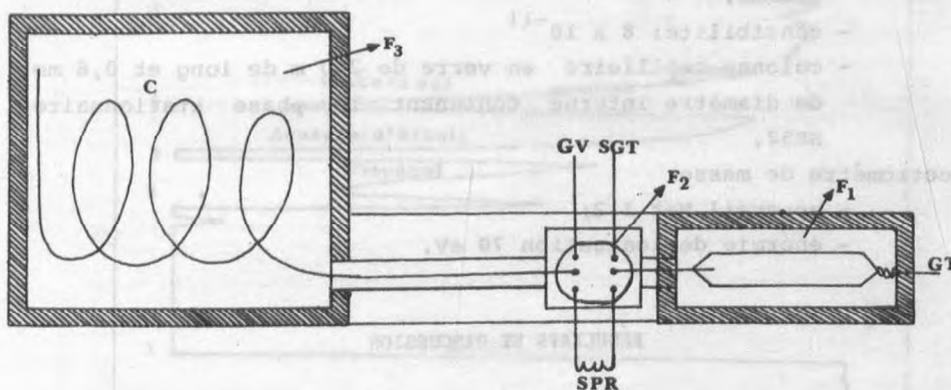


Fig. 2. Dispositif d'injection

G.T. - arrivée du gaz de transfert; S.G.T. - sortie du gaz de transfert; G.V. - gaz vecteur; S.P.R. - spiral piège réfrigéré; V. - valve Valco à 6 voies; F_1 - four de désorption; F_2 - four de valve Valco; F_3 - four du chromatographe gazeux

On retire celui-ci. On rechauffe le spiral à l'aide d'un projecteur de 250 Watts pendant 20 secondes environ; de cette manière les substances à analyser sont très rapidement injectées dans le chromatographe, la valve Valco étant en position d'injection.

CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE - SPÉCTROMÉTRIE DE MASSE

L'identification des composés volatils est réalisée par un spectromètre de masse (SM) couplé avec le chromatographe de gaz (C.G.). Le couplage est réalisé par un capillaire en verre de 50 cm de long et de 0,133 mm de diamètre interne, chauffé à 250°C et permettant l'écoulement de 2 ml/min d'He dans la source de spectromètre de masse. Un séparateur du flux gazeux a été installé pour envoyer environ 50% du flux total au détecteur à ionisation de flamme (D.I.F.) afin d'éviter la perturbation du monogramme qui peut être causée par la présence d'eau dans l'échantillon.

Les conditions opératoires de l'appareillage C.G.-S.M. sont:
Chromatographe gazeux:

Appareil - Varian 2700 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme;

- sensibilité: 8×10^{-11}

- colonne capillaire en verre de 250 m de long et 0,6 mm de diamètre interne contenant la phase stationnaire SE52.

Spectromètre de masse:

- appareil Mat 112;

- énergie de ionisation 70 eV.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Deux sortes de chromatogrammes ont été obtenues en utilisant les quantités différentes de Tenax. C'est ainsi qu'avec 375 mg on obtient les chromatogrammes avec des pics d'éthanol larges provoquant le masquage des pics voisins; tandis que l'emploi de

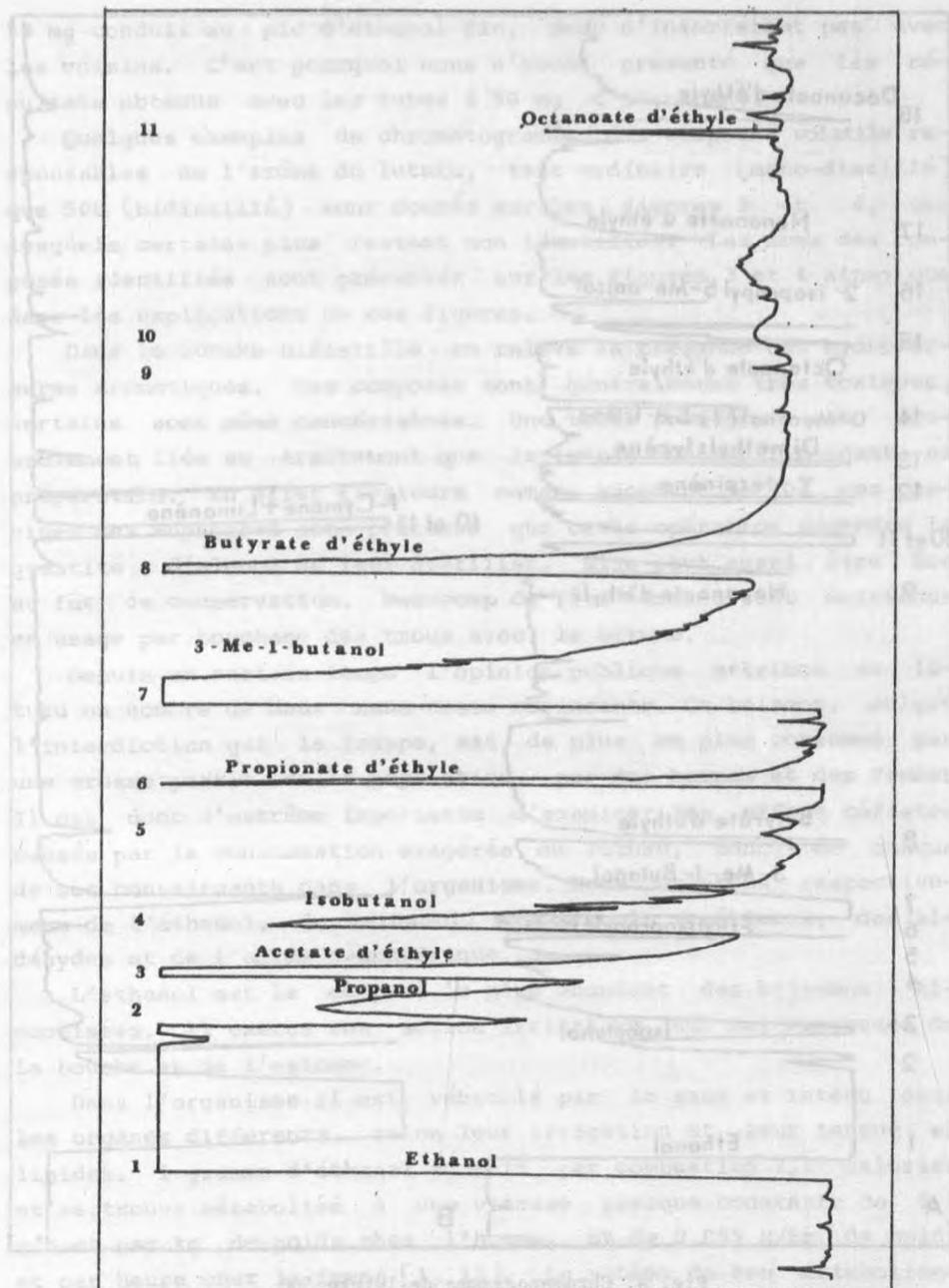


Fig. 3. Chromatogramme de lutuku ordinaire

1. Ethanol; 2. Propanol; 3. Acétate d'éthyle; 4. Isobutanol; 5. Butanol; 6. Propionate d'éthyle; 7. 3-Me-1-butanol; 8. Butyrate d'éthyle; 9. Acétate d'isoamyle; 10. Hexanoate d'éthyle; 11. Octanoate d'éthyle

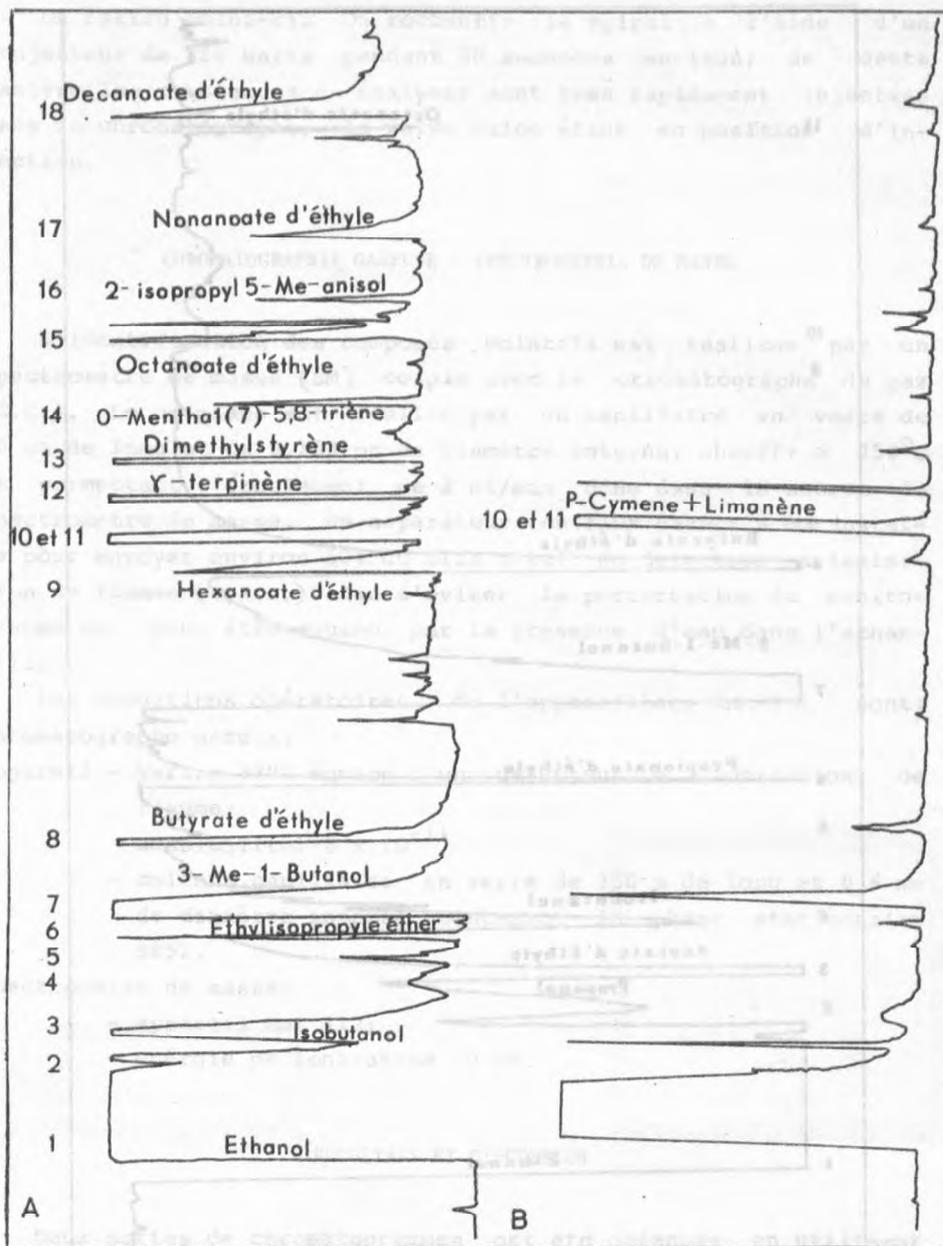


Fig. 4. Chromatogramme de lutuku 500

A. Sensibilité: 8×10^{-11} ; B. Sensibilité: 8×10^{-10} ; 1. Ethanol; 2. Acétate d'éthyle; 3. Isobutanol; 4. Butanol; 5. Propionate d'éthyle; 6. Ethylisopropyle éther; 7. 3-Me-1-Butanol; 8. Butyrate d'éthyle; 9. Hexanoate d'éthyle; 10. P-Cymène + Limonène; 11. Monoterpène; 12. γ-Terpinène; 13. Dimethylstyrène; 14. O-Mentha 1/7/-5,8-triène; 15. Octanoate d'éthyle; 16. 2-Isopropyl-5-Me-anisol; 17. Nonanoate d'éthyle; 18. Décanoate d'éthyle

50 mg conduit au pic d'éthanol fin, donc n'interférant pas avec les voisins. C'est pourquoi nous n'avons présenté que les résultats obtenus avec les tubes à 50 mg d'adsorbant.

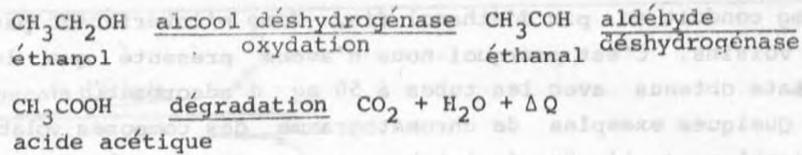
Quelques exemples de chromatogramme des composés volatils responsables de l'arôme du lutuku, tant ordinaire (mono-distillé) que 500 (bidistillé) sont donnés sur les figures 3 et 4, sur lesquels certains pics restent non identifiés. Les noms des composés identifiés sont présentés sur les figures 3 et 4 ainsi que dans les explications de ces figures.

Dans le lutuku bidistillé on relève la présence des hydrocarbures aromatiques. Ces composés sont généralement très toxiques, certains sont même cancérogènes. Une telle présence est probablement liée au traitement que le lutuku 500 subit pendant sa préparation. En effet plusieurs mamans ajoutent le jus des racines des euphorbes sous prétexte que cette opération augmente la quantité d'alcool de leur distillat. Elle peut aussi être due au fût de conservation. Beaucoup de fûts troués sont maintenus en usage par bouchage des trous avec le bitume.

Depuis un certain temps l'opinion publique attribue au lutuku un nombre de maux sans cesse croissants. Ce boisson, malgré l'interdiction qui le frappe, est de plus en plus consommé par une grosse partie de la population, par des hommes et des femmes. Il est donc d'extrême importance d'examiner les effets néfastes causés par la consommation exagérée du lutuku, donc - de chacun de ses constituants dans l'organisme. Nous parlerons respectivement de l'éthanol, du méthanol, des alcools supérieurs, des aldéhydes et de l'acide cyanhydrique.

L'éthanol est le composé le plus abondant des boissons alcoolisées. Il exerce une action irritative sur les muqueuses de la bouche et de l'estomac.

Dans l'organisme il est véhiculé par le sang et retenu dans les organes différents, selon leur irrigation et leur teneur en lipides. 1 gramme d'éthanol fournit par combustion 7,1 calories et se trouve métabolisé à une vitesse presque constante de 0,1 g/h et par kg de poids chez l'homme, et de 0,085 g/kg de poids et par heure chez la femme [1, 11]. Le schéma de son métabolisme est suivant:



La combustion n'est possible que si l'alcool est pris à faible dose. La dose moyenne est de 1 g/kg [9] de poids et par jour, tandis que la dose mortelle - 6 g d'alcool par kg et par jour. Un homme de 70 kg peut consommer environ 200 g de lutuku par jour car un distillat de fabrication locale renferme 25 à 30% d'alcool. La dose mortelle pour la même sujet est 1348 ml du lutuku et 1 litre de lutuku 500. Les sujets alcooliques se nourrissent mal. L'alcool éthylique réduit l'absorption des nutriments tels que glucose, amino-acides, calcium, acide folique et vitamine B₁₂ [14].

Il favorise l'élimination de l'eau qui peut aboutir à la déshydratation du corps. Il a un effet excitant sur la contractibilité du muscle cardiaque. Il augmente la sudation et la dilatation des vaisseaux sanguins et peut conduire à l'hypothermie ou chute de la température du corps. Absorbé en faible quantité, il stimule la production de l'acide d'estomac et incite l'appétit.

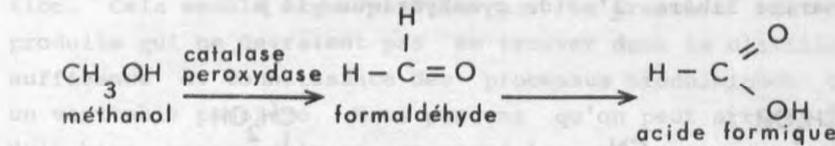
L'alcool peut supprimer la fabrication de certaines hormones, telles que la testostérone, secrétée par les testicules et il peut endomager le foie.

Voici les conséquences de l'intoxication éthylique [7]: affaiblissement de la vue, incoordination musculaire, hypoglycémie ou chute du taux de glucose dans le sang avec convulsions, coma avec inconscience, complication du système respiratoire, manque de reflexe et parfois la mort. Tous ces signes se rencontrent dans les cas de l'intoxication aigue. L'alcool est introduit dans l'organisme par ingestion ou par inhalation.

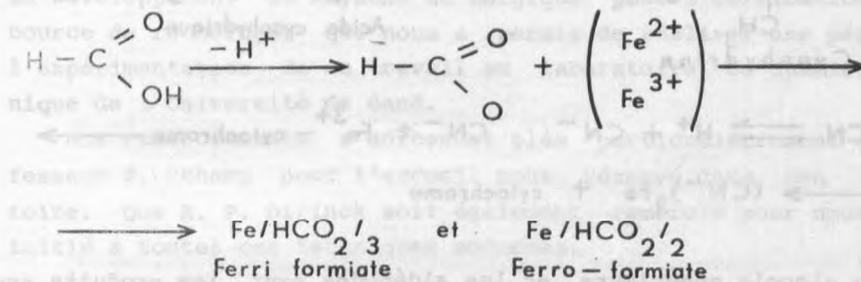
Dans le cas de l'intoxication chronique les symptômes sont: perte de poids, cirrhose du foie, atropie visuelle, détérioration mentale, diminution de capacité intellectuelle, hallucination, délire convulsions etc. L'introduction dans l'organisme est par l'ingestion.

Le méthanol existe dans le lutuku en quantité plus ou moins faible. En égard à son point d'ébullition (64°C) on peut l'éli-

miner du distillat si on jette les fractions distillantes avant 70°C. La littérature renseigne que la dose mortelle varie avec les sujets. Certains supportent 250 ml tandis que les autres meurent avec 20 ml [8]. Le méthanol subit une oxydation lente dans l'organisme, on aboutit d'abord à la formaldéhyde ensuite à l'acide formique selon le schéma ci-après:



Ces 2 produits sont très dangereux pour plusieurs cellules. La rétine et la nerf optique sont endommagés en premier lieu. L'accumulation de l'acide formique provoque une acidose et bloque les ferments cellulaires qui contiennent du fer par la formation de ferri et de ferro-formiates:

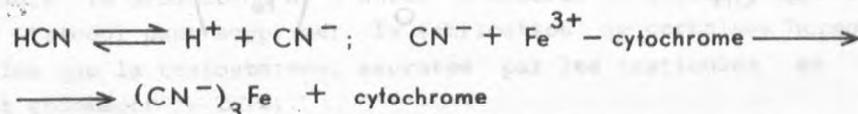
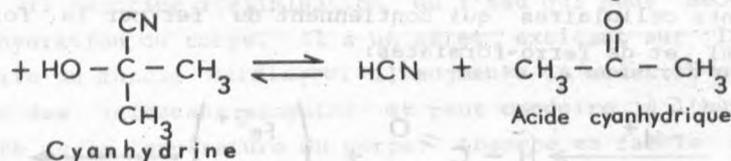
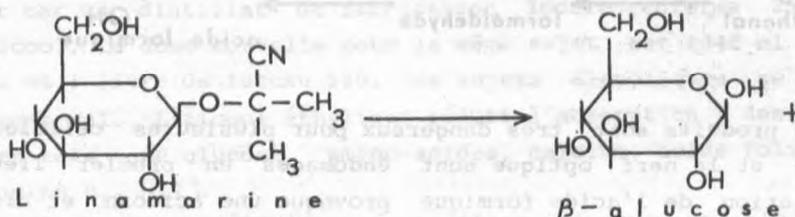


Si le méthanol et l'acide formique sont assez accumulés, les symptômes d'intoxication apparaissent 12 à 24 heures après l'ingestion. L'intoxication se manifeste par des vomissements, des crampes généralisées, des maux de tête et la baisse de l'acuité visuelle. L'intoxication chronique peut provoquer la cécité [7].

L'acide cyanhydrique se trouve dans la matière première (manioc), source d'amidon hydrolysé pour la fermentation en vue de la préparation du lutuku. C'est un poison extrêmement puissant et à l'action rapide. L'ion CN^- est responsable de l'intoxication, il réagit avec l'ion Fe^{3+} de la cytochrome oxydase et ce-

lui-là bloque ainsi la respiration cellulaire [8]. Il en résulte de la formation du complexe cyto-chromo-ferro-cyanique entraînant la mort de la cellule; 50 mg de HCN pur causent la mort en une minute.

L'intoxication chronique se traduit par la congestion des pumons, perte d'appétit et de poids, déséquilibre mental, maux de tête, diarrhée, hypotension. L'hydrolyse acide ou enzymatique de linamarine libère l'acide cyanhydrique [11]:



Les alcools supérieurs et les aldéhydes sont les produits secondaires de la fermentation alcoolique. Ces produits viennent renforcer l'action de l'éthanol. Ils peuvent enivrer, narcotiser et même tuer. Les alcools supérieurs se dissolvent essentiellement dans les lipides d'où leur accumulation dans le cerveau, organe riche en lipides.

Les alcools supérieurs peuvent être éliminés si la distillation est arrêtée avant 90°C.

CONCLUSION

La méthode utilisée a permis l'étude des composés volatils du lutuku. Comme annoncé plus haut, l'alcool utilisé est de fabrication artisanale. Il est possible que beaucoup d'erreurs aient été commises dans sa préparation et pendant la conservation. Cela semble être confirmé par la présence de certains produits qui ne devraient pas se trouver dans la distillat. L'insuffisance de connaissance des processus biochimiques constitue un véritable problème. Nous pensons qu'on peut arriver à un produit bien consommable si on prend les précautions nécessaires lors de la préparation.

REMERCIEMENTS

Nous remercions l'Administration Générale de la Coopération au Développement du Royaume de Belgique pour l'attribution d'une bourse de recherches qui nous a permis de réaliser une partie de l'expérimentation de ce travail au laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Gand.

Nos remerciements s'adressent plus particulièrement au Professeur N. Schamp pour l'accueil nous réservé dans son laboratoire. Que M. P. Dirinck soit également remercié pour nous avoir initié à toutes ces techniques modernes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Andrieux I., Rev. Scien. et Vie, 130, 120 (1980).
- [2] Bertrand A., Boidron J. N. et Ribereau-Gayon P., Bull. Soc. Chim. de France, 9, 3149 (1967).
- [3] Bertrand A., Ribereau-Gayon P., Ann. Fals. Exp. Chim., 63, 148 (1970).
- [4] Boidron J. N., Ribereau-Gayon P., Indust. Alim. Agr., 6, 883 (1967).

- [5] Deluzarche A., Maillard A., Marie J. G., Sommer J. M., Wagner M., Ann. Fals. Exp. Chim., 676, 173 (1967).
- [6] Dirinck P., Veys J., Delloent M., Schamp N., Head enrichment on Tenax for characterization and flavour evaluation of same tobacco types, à paraître.
- [7] Dreisbach R. H., Handbook of poisoning, 136 (1956).
- [8] Friedman A. P., Principles of internal medicine, 953 (1979).
- [9] Genevois L., Traité de Chimie Biologique, 2, 532 (1959).
- [10] Jouret C., Noutounet M., Ann. Technol. Agr., 17, 151 (1968).
- [11] Kadiata M. N., Musongela M. B., Fermentation alcoolique, Ann. Technol. Agr., à paraître.
- [12] Rankine B. G., J. Sci. Ed. Agric., 18, 538 (1967).
- [13] Singer D., Stiles J. M., Analyst., 90, 290 (1965).
- [14] Victor M., et al., Principles of internal medicine, 969 (1979).

Faculté Polytechnique
Université de Lubumbashi
République du Zaïre

Mbuyi B. Musongela

BADANIA SKŁADU ZWIĄZKÓW LOTNYCH LUTUKU PODCZAS PRODUKCJI NAPOJÓW

W pracy eksperymentalnej przeprowadzono chromatograficzną analizę substancji lotnych "lutuku", napoju alkoholowego produkowanego z manioku. Zastosowano nowoczesną technikę analizy na chromatografii gazowej, co pozwoliło opisać (wykryć) niektóre substancje śladowe występujące w badanych napojach. Za pomocą spektrofotometru masowego zidentyfikowano większość rozdzielonych lotnych substancji lutuku. Ponadto, autor opisuje wpływ na organizm człowieka etanolu, metanolu i cyjanowodoru.