

Pourquoi le pastis se trouble ?

Un mystère enfin élucidé par la physico-chimie

Isabelle Grillo

Résumé

Le pastis est une boisson au goût anisé, particulièrement appréciée dans le sud de la France pendant les chaudes journées d'été. Mais connaissez-vous vraiment l'origine du trouble qui apparaît lorsqu'on ajoute de l'eau ? A chaque fois que vous buvez un verre de pastis, vous observez un phénomène complexe de physico-chimie ! Le pastis est principalement composé d'anéthol, une molécule aromatique au goût d'anis, d'eau et d'éthanol. L'anéthol est soluble en toutes proportions dans l'alcool, mais très peu dans l'eau. L'addition d'eau à la préparation initiale dans la bouteille entraîne la formation spontanée d'une émulsion composée de gouttelettes d'anéthol dispersées dans un milieu continu d'eau et d'alcool, qui diffusent la lumière. Le diamètre de ces gouttelettes a été mesuré par diffusion de neutrons aux petits angles, sur l'instrument D22 de l'Institut Laue Langevin à Grenoble. De l'ordre du micromètre, les gouttelettes grossissent avec le temps et la température. Et si l'on oublie de boire son verre, l'émulsion se rompt et la boisson redevient transparente.

Mots-clés

Pastis, anéthol, émulsion spontanée, diffusion de neutrons aux petits angles.

Abstract

The pastis cloud

Pastis is a famous aniseed based beverage, symbolic of hot summer days in the south of France. But who really knows the origin of the milky color when adding water? Each time you drink a glass of pastis, you observe a complex phenomenon in physical chemistry! Pastis is mainly composed of anethol, an aromatic molecule with anise taste, water, ethanol and additive compounds that improve the taste. Anethol is soluble in all proportion in ethanol but has a very low solubility in water and further addition of water to the « dry » preparation induces the spontaneous formation of an emulsion made of large anethol droplets in a water-plus-ethanol solvent that scatter light. The diameter of the droplets has been determined using the small-angle neutron scattering technique on the instrument D22 at the Institut Laue-Langevin in Grenoble. Of the order of a micron, the droplet size grows with time and temperature. If one forgets to drink its glass, the emulsion breaks down and the beverage becomes transparent again.

Keywords

Pastis, anethol, spontaneous emulsion, small angle Neutron scattering.

Le pastis est une boisson au goût anisé, servi en France en apéritif, pur, dilué ou comme base pour cocktail. Il est particulièrement apprécié pendant les chaudes journées d'été. Tout autour du bassin méditerranéen, des boissons semblables existent sous les noms d'ouzo en Grèce, de raki en Turquie, de sambuca en Italie ou encore d'arak au Liban. De la même famille, l'absinthe* a inspiré de nombreux artistes, peintres et écrivains. Son abus au début du XX^e siècle, mais surtout la présence de thuyone, une substance provoquant de graves effets neurologiques, ont conduit à l'interdiction de la boisson aux États-Unis, en France, puis dans d'autres pays d'Europe.

Transparentes dans leur bouteille, ces boissons ont la particularité de prendre un aspect laiteux lorsqu'on ajoute de l'eau.

La principale molécule aromatique du pastis, le 1-méthoxy-4-(1-propenyl)benzène, plus communément appelée anéthol*, est naturellement présente dans l'anis étoilé, le fenouil ou la badiane (*figure 1*). Elle est connue depuis l'Antiquité pour ses vertus thérapeutiques et digestives et est également utilisée comme parfum. L'huile essentielle est extraite par distillation à la vapeur. Au-dessus de 23 °C, c'est un liquide transparent, légèrement jaune, extrêmement odorant, parfaitement soluble dans l'éthanol, mais pratiquement insoluble dans l'eau (quelques mg/L).

Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque* sont définis dans le glossaire ci-dessous :

Absinthe : plante vivace, à la saveur amère, qui pousse sur les terrains secs et rocaillieux. L'huile essentielle qui en est extraite comprend plus d'une quarantaine de composants dont la thuyone, une substance toxique pour le système nerveux. Néanmoins, depuis l'Antiquité, cette plante est connue et utilisée pour ses vertus médicinales.

Anéthol ou anéthole : on trouve les deux orthographes pour cette molécule qui appartient à la famille des éther-oxydes.

Coalescence : phénomène de rencontre et de fusion de petits objets liquides.

Molécules tensioactives : elles sont constituées d'une partie hydrophile soluble dans l'eau et d'une partie hydrophobe et lipophile soluble dans l'huile. Par leur caractère amphiphile, ces molécules se placent à l'interface eau-huile, chaque partie se tournant vers le milieu qui la solubilise le mieux. Elles favorisent la compatibilité entre liquides peu ou pas miscibles et modifient également les propriétés de mouillage des liquides sur les surfaces.

Mûrissement d'Oswald : dans une émulsion, les tailles de gouttelettes peuvent être très variées. Pendant le mûrissement d'Oswald, les plus larges gouttelettes grossissent au dépend des plus petites.

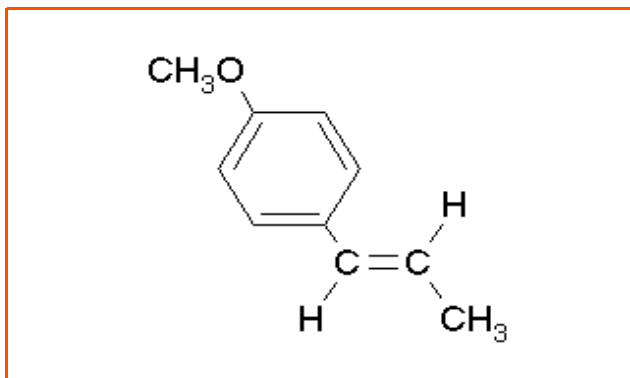


Figure 1 - La molécule d'anéthol.

Le pastis commercial est principalement composé de 2 g/L d'anéthol dans un mélange de 45 % d'éthanol et 55 % d'eau (en volume). Jusqu'à 26 autres composants aromatiques comme la réglisse sont additionnés en très faible quantité [1] pour améliorer le goût, mais appartiennent au secret de fabrication. Il est recommandé par le producteur de diluer un volume de pastis par au moins cinq volumes d'eau, ce qui a donné l'appellation « 51 ».

La physico-chimie à l'origine du trouble

Considérons un mélange composé de deux solvants, l'eau et l'éthanol, miscibles en toutes proportions, et d'une huile, l'anéthol dans notre cas, totalement soluble dans l'éthanol et pratiquement insoluble dans l'eau. Sur le diagramme de phases (figure 2), la courbe binodale définit le minimum thermodynamique de l'énergie du système et la courbe spinodale marque la limite de solubilité entre les trois molécules. A l'intérieur de la surface délimitée par la spinodale, le système se décompose rapidement et spontanément en deux phases. Entre la spinodale et la binodale, le système peut exister pendant un temps relativement long, dans un état métastable où l'énergie

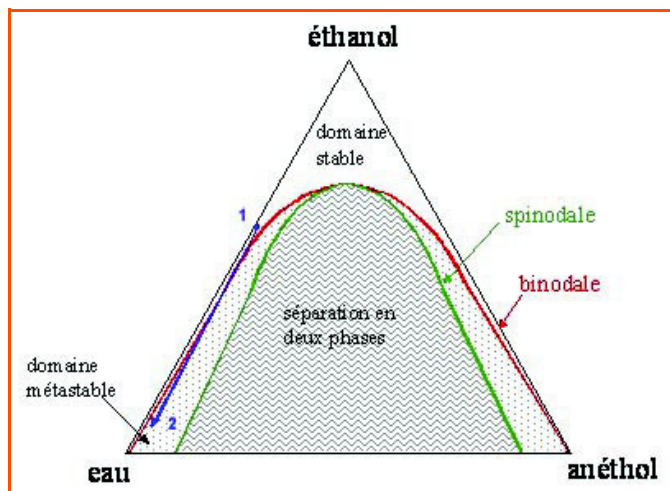


Figure 2 - Diagramme de phases schématique du système eau-éthanol-anéthol.

Les courbes spinodales et binodales n'ont pas été établies précisément. La courbe bleue montre le déplacement de la composition dans le diagramme de phases lors de la préparation de la boisson par dilution. (1) boisson dans la bouteille ; (2) boisson diluée pour consommation.

du système n'est pas minimale. Lorsqu'un échantillon monophasique est rapidement amené dans cet état métastable, par ajout d'eau par exemple, le mélange des solvants devient sursaturé en huile (anéthol). Des centres de nucléation se forment spontanément à partir de petites fluctuations locales de concentration en anéthol. Ce phénomène est appelé « nucléation homogène ». Une dispersion de petites gouttelettes d'anéthol de tailles relativement homogènes et de diamètre de l'ordre du micromètre se forme en quelques millisecondes. Leur croissance se fait ensuite selon des processus tels que le mûrissement d'Oswald* ou la coalescence*. Comme ces émulsions ne sont pas en équilibre thermodynamique, la taille des gouttelettes et leur nombre dépendent non seulement de variables comme la température ou la composition, mais aussi de la méthode de préparation, si par exemple on agite ou non l'échantillon.

Dans la bouteille, la quantité d'eau est suffisamment faible pour que l'anéthol reste soluble dans le mélange (zone 1 de la figure 2). L'ajout d'eau en préparant la boisson entraîne immédiatement la formation spontanée d'une émulsion de gouttelettes d'anéthol dans un milieu continu d'eau et d'alcool (zone 2 de la figure 2).

L'origine du trouble : la diffusion de la lumière par les gouttelettes

Lorsque la lumière touche un objet, elle excite les électrons, qui entrent en oscillation et rayonnent. Dans un milieu parfaitement homogène, sans variation d'indice de réfraction, le milieu apparaît transparent et la lumière n'est visible qu'en regardant dans la direction du faisceau incident. Si le milieu contient des hétérogénéités dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière (400-800 μm pour le visible), la lumière est diffusée dans toutes les directions de l'espace et le milieu apparaît trouble. Comme les nuages dans le ciel, les phares dans le brouillard ou le lait, un verre de pastis prend cet aspect laiteux parce qu'il contient des hétérogénéités dont la taille est proche de la longueur d'onde de la lumière incidente.

La diffusion de neutrons : un « microscope » pour étudier la matière à l'échelle du nanomètre

Complémentaire à la diffusion de lumière, car utilisant une gamme de longueurs d'onde plus courtes (de 4 à 40 \AA), la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) permet de déterminer le diamètre des gouttelettes d'anéthol selon la composition des solutions et de suivre leur croissance dans le temps et en fonction de la température (voir encadré 1).

La croissance des gouttelettes d'anéthol et la disparition du trouble

La préparation des solutions est décrite dans l'encadré 2. Pour les échantillons classiques comme pour les échantillons modèles, l'apparition du trouble et donc la formation de gouttelettes sont immédiates dès l'addition d'eau et ne nécessitent aucune agitation. Les échantillons modèles ont une couleur plus blanche que le pastis classique commercial car ce dernier contient d'autres composants comme la réglisse qui le colorent.

Encadré 1

La diffusion aux petits angles

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est une technique majeure pour étudier la forme, la structure et l'organisation d'objets dont les tailles sont typiquement comprises entre le nanomètre et le dixième du micromètre. Le terme « objet » désigne les polymères, les particules colloïdales, les assemblages de molécules tensioactive, les macromolécules biologiques, les émulsions, ou encore des domaines magnétiques dans des solides supraconducteurs.

Les expériences de DNPA sont exclusivement réalisées sur les grands instruments. En France, les deux réacteurs dédiés à la recherche sont le Laboratoire Léon Brillouin (Saclay) et l'Institut Laue Langevin (Grenoble).

La figure A représente très schématiquement la géométrie d'une expérience de diffusion aux petits angles. Le faisceau incident de longueur d'onde λ interagit avec les noyaux de molécules de l'échantillon et on enregistre l'intensité diffusée de façon isotrope dans un plan perpendiculaire à la direction du faisceau incident. L'angle de diffusion entre le faisceau incident et le faisceau diffusé est appelé θ ; il permet de déterminer la position d'un neutron sur le détecteur. La taille R des objets qu'il est possible de mesurer dépend de la longueur d'onde λ et de l'angle de diffusion θ par la relation $R \propto \lambda/\theta$.

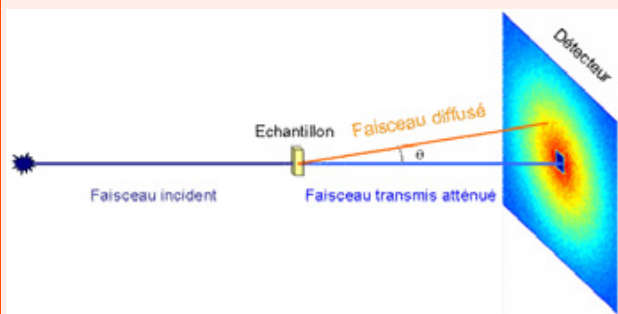


Figure A - Représentation schématique d'une expérience de DNPA.

Le faisceau incident de longueur d'onde λ arrive sur l'échantillon. Les informations sur l'échantillon sont obtenues par les faisceaux diffusés. La taille R des objets qu'il est possible d'étudier dépend de la longueur d'onde λ et de l'angle de diffusion θ par la relation $R \propto \lambda/\theta$.

Plus on utilise des grandes longueurs d'onde et plus on peut observer de « gros » objets. Inversement, plus les longueurs d'onde sont petites et plus on s'intéresse à des objets petits. La gamme de longueurs d'onde de la lumière visible s'étend entre 400 et 800 nm. En DNPA, les longueurs d'onde sont beaucoup plus petites, entre 0,45 et 4 nm. Les angles de diffusion varient de 0,1°

(d'où l'appellation petits angles) jusqu'à 40°. Ainsi, le rayon des objets que l'on peut étudier varie du nanomètre jusqu'au dixième de micromètre.

L'intensité I, c'est-à-dire un nombre de neutrons, est enregistrée en fonction de sa position q sur le détecteur. La courbe $I = f(q)$ comparée avec les modèles existants permet de déterminer la forme et l'organisation des objets présents dans l'échantillon. La figure B présente la diffusion d'objets sphériques. La courbe noire correspond à la diffusion d'objets homogènes en taille (monodisperses). La position des minima des oscillations est directement liée au rayon des objets diffusants. La courbe rouge décrit l'intensité diffusée lorsque les objets sont légèrement polydisperses. On observe alors un lissage de la courbe et des oscillations moins marquées. La zone bleue montre le domaine observé par DNPA. On se trouve dans un domaine qui décroît en q^{-4} et dont la valeur de la pente dépend du rayon des sphères.

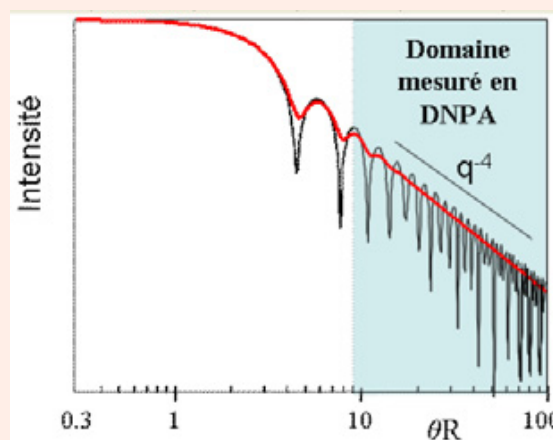


Figure B - Courbe modèle de diffusion d'objets sphériques.

En noir : la diffusion d'objets monodisperses ; en rouge : la courbe plus réaliste obtenue en tenant compte de la polydispersité en tailles. La zone bleue montre le domaine mesuré par DNPA.

Pour une expérience de DNPA, lorsque les échantillons contiennent de l'eau, on utilise le D₂O ou eau « lourde » à la place de l'eau H₂O. Les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes de deutérium dont le noyau contient un neutron supplémentaire. La substitution de l'hydrogène par du deutérium permet d'améliorer la qualité des courbes de diffusion en réduisant le bruit de fond, sans changement majeur des propriétés physico-chimiques des échantillons.

Encadré 2

Préparation des solutions

Pour la préparation des solutions, nous disposons du pastis classique commercial que nous diluons avec du D₂O dans les proportions suivantes : un volume de pastis de la bouteille allongé par 9 volumes de D₂O (9/1) et 2 volumes de pastis allongés par 8 volumes (8/1). En parallèle, ce pastis « classique » est modélisé par un système contenant uniquement de l'eau (H₂O et D₂O), de l'éthanol et de l'anéthol. Ces échantillons modèles reproduisent la composition des échantillons « classiques ». Un échantillon supplémentaire modèle est préparé en doublant le rapport

anéthol/éthanol puis en le diluant par 8 volumes d'eau (8/2 conc.). La composition des échantillons est résumée dans le tableau.

	Volume d'eau (H ₂ O et D ₂ O) (%)	Volume d'éthanol (%)	Volume d'anéthol (%)
9/1	95,4796	4,5	0,0204
8/2	90,9592	9,0	0,0408
8/2 conc.	10,9582 + 79,9	9,06	0,0818

Les effets du temps sont observés en maintenant les échantillons à 20 °C pendant 12 h et en mesurant leur diffusion à des intervalles de temps réguliers. Le diamètre des gouttelettes ne dépend pas significativement de la

dilution. Il augmente d'environ 0,3 µm en partant d'un diamètre de 0,75 µm pour les échantillons classiques et de 0,9 µm pour les échantillons modèles qui forment des gouttelettes légèrement plus grosses. La stabilité de ces

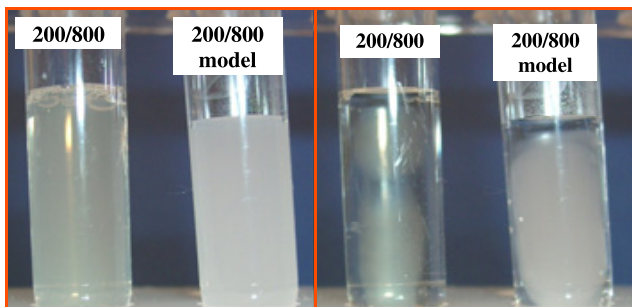


Figure 3 - Disparition du trouble du pastis avec le temps. La solution du tube de gauche est préparée à partir d'une boisson commerciale, celle du tube de droite avec le système modèle. La dilution est de 2 volumes de « pastis » et 8 volumes d'eau.

deux systèmes et leur apparence est très similaire dans le temps. En attendant plus longtemps, de l'ordre d'une journée, et comme illustré sur la figure 3, le trouble disparaît de façon irréversible.

Le rapport volumique entre l'anéthol et l'éthanol est un paramètre important. En le doublant par rapport à celui de la bouteille, à 20 °C, on obtient des gouttelettes 3 fois plus larges de 2 µm de diamètre qui grossissent en deux heures jusqu'à 6 µm, puis jusqu'à la disparition totale du trouble [2].

Lorsqu'on augmente lentement la température de 10 à 35 °C sur une dizaine d'heures, on observe un grossissement du diamètre des gouttelettes de 0,75 µm à 1,4 µm pour les échantillons classiques et de 0,9 µm à 1,3 µm pour les solutions modèles. L'augmentation de la température accélère la croissance de gouttelettes.

Une autre expérience consiste à plonger très rapidement une solution dans l'eau à 60 °C environ. L'échantillon devient transparent en quelques secondes. En le refroidissant simplement à l'air ambiant, le trouble réapparaît.

Quelle est la différence avec la mesure précédente ? Dans un cas de chauffage lent, les gouttelettes grossissent par coalescence* ou mûrissement d'Oswald*, ce qui conduit à une séparation de phases. Dans le second cas, l'augmentation rapide de la température ne laisse pas le temps aux gouttelettes de grossir ; par contre, la solubilité de l'anéthol dans le solvant augmente avec la température : les gouttelettes se dissolvent de façon homogène. Elles se reforment ensuite à température ambiante où la solubilité est plus faible.

On peut reproduire ce phénomène de formation de nébulosité avec d'autres produits de la vie courante. Par exemple, en diluant avec de l'eau une eau de Cologne, qui contient des huiles essentielles de plantes aromatiques, de l'eau et de l'alcool, on obtient immédiatement une solution très trouble, peu agréable à regarder, voire même une séparation en deux phases !

Enjeux et applications

Dans une émulsion classique d'huile dans l'eau, une vinaigrette par exemple, il faut apporter beaucoup d'énergie mécanique pour obtenir des gouttelettes d'huile en suspension, qui très vite coalescent car l'énergie de surface entre l'eau et l'huile est grande et rend le système instable. Cette énergie est proportionnelle au nombre de gouttelettes : plus elles sont petites, plus la surface est grande et plus l'énergie est grande. Une émulsion de petites gouttelettes a donc une

énergie interne importante : le mélange est très instable et tend à revenir à la situation où coexistent deux phases séparées par une interface minimale. Pour réduire cette énergie de surface, on peut utiliser des molécules tensioactives* qui ont la propriété d'avoir une partie polaire hydrophile soluble dans l'eau et une partie apolaire soluble dans l'huile. Dans une émulsion, ces molécules se placent autour des gouttelettes, à l'interface entre les deux milieux, en formant une monocouche. Elles abaissent la tension interfaciale et donc l'énergie interne de l'émulsion qui est alors stabilisée. Les tensioactifs et les agents stabilisateurs (appelés aussi émulsionnants) sont très utilisés dans l'industrie (agroalimentaire, cosmétique, pharmaceutique, bâtiment...).

Contrairement aux émulsions dont nous venons de parler, ce mélange à trois composants éthanol-eau-anéthol est remarquable car l'émulsion se forme **spontanément sans agitation ni stabilisant**. On peut ainsi être certain que les nouveaux pastis « prêts à consommer » déjà dilués qui restent stables pendant des mois contiennent des stabilisateurs. L'étiquette indique la présence de E 414, c'est-à-dire de la gomme d'acacia aussi appelée gomme arabique, un épaississant largement répandu dans les produits alimentaires qui retarde le grossissement des gouttelettes et la disparition du trouble.

Les enjeux et débouchés dans l'industrie sont importants puisque ce mécanisme permet de produire des émulsions sans ajout de molécules tensioactives ou agents stabilisants et sans agitation. L'industrie pharmaceutique en tire elle profit pour proposer des émulsions injectables : deux solutions contenant une ou plusieurs molécules actives sont injectées simultanément. L'émulsion se forme rapidement et spontanément par contact, puis est distribuée par voie sanguine.

En conclusion, ne changez pas les traditions séculaires, appréciez sans tarder votre apéritif bien frais !
(L'abus d'alcool est dangereux pour la santé).

Remerciements

Thomas Zemb et Hervé This ont initié l'idée de cette étude neutronique.

L'Institut Laue Langevin et le comité de sélection des propositions d'expériences sont remerciés pour le temps de faisceau attribué et l'opportunité d'apporter un peu de vie de tous les jours sur le spectromètre « D22 ».

Références

- [1] Kontominas M.G., Volatile constituents of Greek Ouzo, *J. Agric. Food Chem.*, **1986**, 34, p. 847.
- [2] Grillo I., Small angle neutron scattering study of a world wide known emulsion: le Pastis, *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, **2003**, 225, p. 153.
- [3] Vitale S.A., Katz J.L., Liquid droplet dispersions formed by homogeneous liquid-liquid nucleation: « the Ouzo effect », *Langmuir*, **2003**, 19, p. 4105.



Isabelle Grillo

est responsable du Laboratoire de chimie à l'Institut Laue Langevin*.

* Institut Laue Langevin DS/LSS, 6 rue Jules Horowitz, BP 156, 38042 Grenoble Cedex 9.
Tél. : 04 76 20 75 03. Fax : 04 74 20 71 30.
Courriel : grillo@ill.fr